Über den Einfluß Borsäure- bezw. Borathaltiger Lösungen auf die spezifische Leitfähigkeit, die Drehung und den p_H-Wert von Zuckerlösungen, zugleich eine Methode zur polarimetrischen Bestimmung von Fructose und Glucose in Gemischen

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT

ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Eduard Löhr

aus Frankfurt am Main

1939

Dissertationsdruckerei F. W. Kalbfleisch, Gelnhausen.

1. Gutachter: Professor Dr. Dr. Diemair.

2. Gutachter: Professor Dr. Dieterle.

Tag der mündlichen Prüfung 27. II. 1939.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einführung 5

B. Eigene Versuche

I. Untersuchungen über die spezifische Leitfähigkeit von Zucker- und Zuckeralkohollösungen und über die durch Zusatz von Borsäure bezw. Ammonborat-Phosphat hervorgerufenen Veränderungen 7

1. Die spezifische Leitfähigkeit, die spezifische Drehung und der aktuelle Säuregrad verschiedener Zucker und Zuckeralkohole 7

2. Die Abhängigkeit der Änderung der spezifischen Drehung der Fructose und Glucose vom p_H-Wert des Borat-Phosphat-Puffers 24

3. Die Einwirkung von Ammoniummolybdat und Natriumwolframat auf die spezifische Drehung von Fructose- und Glucoselösungen 30

4. Untersuchungen über die spezifische Drehung der Fructose und der Glucose bei einer Wasserstoffionenkonzentration $p_H = 6{,}0 — 6{,}2$ 32

II. Gefrierpunktsmessungen von Fructose und Glucoselösungen 36

III. Polarimetrische Bestimmung von Fructose und Glucose in gepufferter Lösung 48

1. Methode und Berechnung des Verfahrens . . 53

2. Beleganalysen 55

C. Zusammenfassung 56

A. Einführung.

Die Bedeutung der spezifischen Leitfähigkeit in der Lebensmittelchemie.

Die spezifische Leitfähigkeit findet in der Lebensmittelchemie in verschiedener Form Anwendung. Zunächst kann ihr absoluter Wert ermittelt werden wie es bei der Milchuntersuchung zur Feststellung kranker Milch geschieht oder sie kann in Form der Leitfähigkeitstitration angewandt werden, bei der eine Umsetzung der reagierenden Stoffe mit Hilfe von Kurven veranschaulicht wird. In letzter Zeit haben R. Strohecker[1]) und P. Hirsch den Begriff des Leitfähigkeitsabfalls in die Lebensmittelchemie eingeführt, der an späterer Stelle näher erläutert wird. Strohecker berichtet über die Anwendung der spezifischen Leitfähigkeit zum ersten Male in seiner Arbeit „Die Bedeutung der spezifischen Leitfähigkeit für die Beurteilung der Milch". Die spezifische Leitfähigkeit beruht bei der Milch hauptsächlich auf der Leitfähigkeit der Ionen d. h. der Leitfähigkeit der in der Milch enthaltenen Salze. Strohecker stellte jedoch fest, daß auch Eiweiß und Milchzucker, also Nichtelektrolyte, einen gewissen Einfluß auf die spezifiche Leitfähigkeit der Milch ausüben und zwar in der Richtung, daß durch sie die Leitfähigkeit erniedrigt wird. Da der Leitfähigkeitsabfall von der Konzentration abhängig ist, so läßt sich z. B. der Eiweißgehalt der Milch mit seiner Hilfe ermitteln.

Da auch Salze starker Basen mit schwachen Säuren erhebliche Abfälle bedingen, hat der Verfasser den Abfall des milchsauren Calciums dazu benutzt, um die Neutralisation der Milch exact nachzuweisen.

A. Petri[2]) hat im hiesigen Institut Leitfähigkeitsabfälle gemessen, die durch Einwirkung verschiedener Zuckerarten auf Salzsäure bezw. auf wässrige Lösungen von Weinsäure und Borsäure hervorgerufen wurden. Zur Messung dieser Leitfähigkeits-

---

[1]) R. Strohecker Z. U. L. *49* 342 1925.
[2]) A. Petri Inaugural-Dissertation Frankfurt (M) 1937.

veränderungen bediente er sich des Verfahrens, wie es erstmals von Strohecker[3]) angegeben wurde. Von den drei von Petri angewandten Säuren erwies sich die Weinsäure wegen ihrer verhältnismäßig niedrigen Eigenleitfähigkeit als ungeeignet; Salzsäure und Borsäure zeigten ein völlig unterschiedliches Verhalten. Während sich mit der Salzsäure bei den verschiedenen Zuckerarten Leitfähigkeitsabfälle von ungefähr gleichem Ausmaß ergaben, zeigte sich bei der Borsäure neben meist nur geringen Abfällen eine außerordentliche Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit bei der Einwirkung von Fructose auf wässrige Borsäurelösungen. Der außergewöhnlichen Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit entsprach auch eine starke Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration.

Aehnliche Erscheinungen, allerdings von geringerem Ausmaß hatten Boesekęn[4]) und auch Meerwein[5]) bei Untersuchungen über die Einwirkung von Borsäure auf α- und β-Glucose festgestellt. Boeseken hat die bei der Borsäure durch Zusatz von α-Glucose hervorgerufene Leitfähigkeitserhöhung herangezogen um bei der α-Glucose im Gegensatz zu der β-Glucose die cis-Ständigkeit der bei der Halbacetatbildung entstehenden OH-Gruppe und der am nächsten Kohlenstoff-Atom befindlichen OH-Gruppe zu beweisen. Seine Auffassung ist die, daß sich bei der Einwirkung von Borsäure auf zwei cis-ständige OH-Gruppen, in der gleichen Weise wie bei der Einwirkung von Glycerin auf Borsäure, Borsäureester bilden, die bedeutend stärker dissoziiert sind als die Borsäure selbst, was die beobachtete erhöhte Leitfähigkeit erklären würde.

Die Untersuchungen, die Petri[6]) anstellte, um nachzuprüfen, ob die Einwirkung von Borsäure auf Fructose auch mit polarimetrisch erfaßbaren Veränderungen verknüpft sei, führte zu neuen überraschenden Ergebnissen. Zur Aufhebung der Mutarotation wurde sowohl der reinen Fructoselösung als auch der Fructose-Borsäurelösung tropfenweise Ammoniak zugegeben. Hierbei ergab sich, daß bei Zugabe von etwas größeren Mengen Ammoniak zu der Fructose-Borsäurelösung eine Abnahme der spezifischen Drehung festzustellen war. Anstelle der Ammoniakzugabe zu der Fructose-Borsäurelösung wurde dann später von ihm Ammonborat verwendet. Durch Zugabe von Ammonborat-

---

[3]) R. Strohecker loc. cit.
[4]) Boeseken Ber. d. dtsch. chem. Ges. *46* 2612 1913.
[5]) H. Meerwein A. *455* 227 1927 und A. *476* 113 1929.
[6]) A. Petri loc. cit.

lösung zur Fructose wurden von Petri Drehungsabfälle von — 92° auf ungefähr — 40° erhalten. Es zeigte sich jedoch, daß Glucose mit Ammonborat versetzt ebenfalls eine Verminderung der spezifischen Drehung zeigte. Diese Beeinflussung der Glucose durch das alkalisch reagierende Ammonborat konnte durch Verwendung von Phosphatpuffern fast völlig vermieden werden. Schließlich hatte Petri unter Anwendung der von ihm entwickelten Amonborat-Phosphatlösung ein Verfahren zur polarimetrischen Bestimmung von Fructose und Glucose nebeneinander geschaffen. Aufgabe dieser Arbeit sollte es sein:

1. systematische Untersuchungen über den Einfluß von Borsäure und Ammonborat-Phosphat auf verschiedene Zuckerarten und mehrwertige Alkohole anzustellen; vor allem sollte hierzu die Messung der spezifischen Leitfähigkeit, der spezifischen Drehung und des pH Wertes herangezogen werden.

2. sollte mit Hilfe der Kryoskopie nachgeprüft werden, ob die von Petri festgestellte Aenderung der physikalischen Konstanten bei Einwirkung von Borsäure und Ammonborat-Phosphat auf Komplexbildung zurückzuführen ist.

3. war zu versuchen, ein polarimetrisches Bestimmungsverfahren für Fructose und Glucose nebeneinander auszuarbeiten.

B. Eigene Versuche.

Untersuchungen über die spezifische Leitfähigkeit von Zucker- und Zuckeralkohollösungen und über die durch Zusatz von Ammonborat-Phosphat hervorgerufenen Veränderungen.

Die spezifische Leitfähigkeit wird ausgedrückt als der reziproke Wert des Widerstandes, den eine Flüssigkeitssäule von der Kantenlänge 1 cm zwischen zwei Electroden von 1 qcm Oberfläche dem Durchgang des Stromes entgegensetzt. Die spezifische Leitfähigkeit L ist also = 1/w. Zur Messung des Widerstandes wurde die Wheatstone'sche Brücke verwendet. Es wurde zur Vermeidung von Electrolyse und Polarisationserscheinungen mit Wechselstrom gearbeitet, der mit Hilfe eines Inductoriums aus dem vom Accumulator gelieferten Gleichstrom hergestellt wurde.

Zur Erkennung der Stromlosigkeit der Brücke wurde wie üblich ein Telefonhörer verwandt.

Die zu messende Flüssigkeit wurde in ein zylindrisches Gefäß gebracht und eine Tauchelectrode hineingehängt. Um ein gutes Tonminimum zu erreichen, mußten die Platin-Electroden häufig frisch platiniert werden. Die Kapazität des Leitfähigkeitsgefäßes wurde durch Eichung mit 0,1 n KCl-Lösung bei 20° C. bestimmt. Die spezifische Leitfähigkeit einer 0,1 n KCl-Lösung beträgt bei 20° C. 0,01167 reziproke Ohm. Die Kapazität C der verwendeten Electrode errechnet sich aus dem gemessenen Widerstand der 0,1 n KCl-Lösung, den man mit dem Wert der spezifischen Leitfähigkeit der KCl-Lösung multiplizieren muß. Also

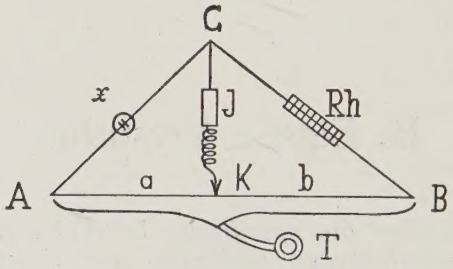
$$C = 0{,}01167 \cdot W\,KCl.$$

Der gesuchte Widerstand X des Elektrolyten ist gleich dem bekannten Vergleichswiderstand Rh mal dem Verhältnis AK/BK. Bezeichnet man BK mit a und ist die Meßbrücke AB in Tausend Einheiten eingeteilt, so ist

$$X = Rh \text{ mal } a/1000\text{-}a$$

und die gesuchte spezifische Leitfähigkeit L

$$L = C \cdot 1000\text{-}a/a \cdot x.$$



In dieser Arbeit kam es nun nicht darauf an, die spezifische Leitfähigkeit selbst zu messen, sondern vor allem darauf, die Veränderungen der spezifischen Leitfähigkeit bekannter Electrolytlösungen nach Zusatz von Zuckern und mehrwertigen Alkoholen zu erfassen. Diese Veränderungen kommen in dem unten erörterten Begriff des Leitfähigkeitsabfalls zum Ausdruck. Um diese Abfälle zu ermitteln, mußte die Leitfähigkeit folgender Lösungen gemessen werden.

1. einer wässrigen Zuckerlösung mit dem bekannten Zuckergehalt $Y = L_1$,

2. einer wässrigen Lösung von Borsäure oder von Ammonborat und Natriumphosphat mit dem bekannten Electrolytgehalt $Z = L_2$,

3. einer wässrigen Lösung, welche die bekannte Zuckermenge Y und die bekannte Electrolytmenge Z enthält = L_3.

Es gibt nun, wie aus den Arbeiten von Petri hervorgeht, zwei Möglichkeiten der Leitfähigkeitsveränderung. Einmal kann die Summe von ($L_1 + L_2$) größer sein als L_3, dann handelt es sich um eine Leitfähigkeitsabnahme für L_3. Diese Möglichkeit der Leitfähigkeitsveränderung bezeichnet Strohecker[1]) als Leitfähigkeitsabfall. Im nächsten Falle kann die Summe von ($L_1 + L_2$) kleiner sein als L_3, dann hat die Einwirkung des Zuckers auf den Electrolyten eine Leitfähigkeitszunahme bewirkt. Die Leitfähigkeitsabnahme ist ein Beweis dafür, daß durch Zusatz des Zuckers zum Electrolyten die Dissoziation des Electrolyten zurückgedrängt wurde, während die Zunahme eine vermehrte Dissoziation erkennen läßt, die immer neben einer Vermehrung der schnell wandernden H-Ionen einherzugehen pflegt, sodaß auch der Einfluß der vermehrten H-Ionen auf die Leitfähigkeit zu berücksichtigen war.

Die nachfolgend näher bezeichneten Reagenzien wurden bei der Ausführung der Arbeit verwandt.

Glycerin D.A.B. 6.
Mannit crist. p. a.
Sorbit crist. puriss.
Glucose Sacchar. amylac. puriss. Merck.
Fructose Laevulose puriss. Merck.
Galactose puriss. Kahlbaum.
Mannose crist. puriss.
Lactose Sacchar. lact. f. bact. Zwecke Merck.
Saccharose Rohrzucker 3946 kal. pro g Merck.
Maltose reinst, Schering-Kahlbaum.
Borsäure Ac. boric. pur. u. Ac boric p. a.
Ammonborat rein Dr. Fraenkel u. Dr. Landau.
Borax crist. p. a.
prim. Kaliumphosphat n. Sörensen Merck.
prim. Natriumphosphat n. Sörensen Merck.
Ammonmolybdat crist. p. a.
Natriumwolframat crist. p. a.

Sämtliche Lösungen wurden mit doppelt destilliertem Wasser hergestellt.

Spezifische Leitfähigkeit wässriger Zuckerlösungen. Zunächst wurden die spezifischen Leitfähigkeiten der wässrigen Zucker- und Zuckeralkohol-Lösungen gemessen

[1]) R. Strohecker loc. cit.

(L_1). Angewandt wurde eine 1%ige Zucker- bezw. Alkohollösung. Unter der Prozentangabe ist wie bei allen zu dieser Arbeit verwandten Lösungen das Verhältnis von Gramm gelöstem Stoff in 100 ccm der fertigen Lösung zu verstehen. Infolge der geringen Dissoziation der mehrwertigen Alkohole und Zucker in wässriger Lösung besitzen diese auch eine geringe spezifische Leitfähigkeit gemessen bei 20° C., wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle 1.

Spezifische Leitfähigkeit einiger Zucker- u. Zuckeralkohole bei 20° C.

Mannose	0,06629 . 10—4
Mannit	0,08299 „
Saccharose	0,08092 „
Galactose	0,10790 „
Maltose	0,16670 „
Fructose	0,17430 „
Lactose	0,18210 „
Glucose	0,48550 „
Sorbit	0,66290 „

Beim Vergleich der Werte dieser Uebersicht fällt auf, daß die sechswertigen Alkohole Mannit und Sorbit Leitfähigkeiten zeigen, die fast um den zehnfachen Wert auseinander liegen; für Mannit wurde 0,08299[2]) gemessen, für Sorbit 0,66290. Mannit und Mannose unterscheiden sich nicht wesentlich; der Wert für Mannose betrug 0,06629. Die Werte für Glucose mit 0,48550 und für Sorbit 0,66290 liegen in der gleichen Größenordnung. Nach Mannose und Mannit folgt Saccharose mit fast dem gleichen Wert wie Mannit, nämlich 0,08092 und weiterhin Galactose mit 0,10790. Die Maltose mit einem Wert von 0,16670 weicht hiervon stärker ab. Es folgen nun mit geringeren Differenzen Fructose mit 0,17430 und Lactose mit 0,18210; dann erhöht sich die Leitfähigkeit bei der Glucose um etwa das Dreifache 0,48550: während für Sorbit sogar eine Leitfähigkeit von 0,66290 gemessen wurde.

Spezifische Leitfähigkeit der borsauren Zuckerlösungen. Veranlaßt durch eigene Vorversuche und auch durch die Arbeiten von Boeseken[3]) wurde die Messung der spezifischen Leitfähigkeit in Gegenwart von Borsäure begonnen. Es wurde festgestellt, daß Borsäurezusatz eine erhebliche Steigerung der Leitfähigkeit bedingt.

---

[2]) Der Faktor 10—4 ist im folgenden der Einfachheit halber weggelassen worden.

[3]) Boeseken loc. cit.

Als Grundlage für die Leitfähigkeitsmessungen mit borsauren Zuckerlösungen mußte zunächst die spezifische Leitfähigkeit der Borsäure festgestellt werden. Es wurde eine dreiprozentige Borsäurelösung heiß hergestellt und dann abgekühlt. 20 ccm dieser Lösung wurden 5 ccm doppelt dest. Wasser zugesetzt und die Leitfähigkeit dieser Lösung bestimmt. Sie betrug $0{,}17430 \cdot 10^{-4}$. Von den Zuckern bezw. Alkoholen wurden jeweils 5 ccm einer 5%igen Lösung mit 20 ccm der 3%igen Borsäurelösung versetzt und die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösung gemessen. Die Tabelle zeigt die erhaltenen Werte:

Tabelle 2.

Spezifische Leitfähigkeit borsaurer Zucker- und Zuckeralkohollösungen bei 20° C.

Borsäure	$0{,}17430 \cdot 10^{-4}$
Mannose	0,24350 „
Mannit	1,04500 „
Saccharose	0,18210 „
Galactose	0,29870 „
Maltose	0,28700 „
Fructose	1,08900 „
Glucose	0,34370 „
Sorbit	1,55800 „

Man könnte annehmen, daß sich die spezifische Leitfähigkeit des Zucker-Borsäuregemischs errechnen ließe aus der Summe der Leitfähigkeiten der wässrigen Zuckerlösung und der wässrigen Borsäurelösung. Dies ist jedoch nicht der Fall. In manchen Fällen ist die Leitfähigkeit des Gemischs höher als die Summe der einzelnen Leitfähigkeiten, in anderen Fällen dagegen ist sie geringer. Im ersteren Falle spricht man, wie schon erwähnt, von einer Leitfähigkeitszunahme, im letzteren von einem Leitfähigkeitsabfall. Bei den untersuchten Zuckern und Zuckeralkoholen in borsaurer Lösung wurde eine Leitfähigkeitszunahme bei drei Zuckern und zwei Alkoholen, bei Mannose, Galactose, Fructose, Mannit und Sorbit gefunden.

Die Leitfähigkeitszunahme errechnet sich aus der Beziehung $L_1 + L_2$ ist kleiner als L_3, wobei L_1 die Leitfähigkeit der wässrigen Zuckerlösung, L_2 die Leitfähigkeit der wässrigen Borsäurelösung und L_3 die Leitfähigkeit der Zucker-Borsäuremischung bedeuten. Die nach diesem Grundsatz ausgerechneten Werte der Leitfähigkeitszunahme sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

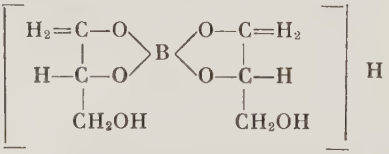
Tabelle 3.

Leitfähigkeitszunahme bei verschiedenen Zucker- u. Zuckeralkoholen b. 20° C.

Mannose	0,00291 . 10^{-4}
Galactose	0,01650 „
Sorbit	0,72080 „
Fructose	0,74040 „
Mannit	0,78771 „

Bei Mannose nimmt die spezifische Leitfähigkeit im Vergleich zur wässrigen Zuckerlösung um das Vierfache zu; Galactose zeigt nahezu die dreifache Leitfähigkeit. Mannit läßt eine um das Zwölffache gestiegene spezifische Leitfähigkeit gegenüber der wässrigen Zuckerlösung erkennen: bei Fructose ist die Leitfähigkeit etwa sechsmal so groß, wie diejenige der wässrigen Zuckerlösung; Sorbit hat in seiner Leitfähigkeit etwa um das Zweieinhalbfache zugenommen.

Bei Versuchen über die Leitfähigkeit von Kohlehydraten und Borsäure hatte schon Boeseken[4]) festgestellt, daß α-Glucose die Leitfähigkeit einer Borsäurelösung stärker erhöht als β-Glucose. Als Grund hierfür nimmt er an, daß sich die OH-Gruppen am Kohlenstoffatom 1 und 2 bei Glucose in cis-Stellung befinden. Ferner wird angenommen, daß sich zwischen Glucose und Borsäure ein saurer Komplex bildet. [Meerwein[5])]. Ein bekanntes Beispiel eines solchen sauren, komplexen Borsäureesters bildet Glycerin, in dessen Gegenwart man die schwache Borsäure titrieren kann. Glyzerinborsäure Komplex nach Boeseken[4]).



In dieser Arbeit wurden bei Saccharose, Maltose, Lactose und Glucose dagegen Leitfähigkeitsabfälle festgestellt. In diesem Fall gilt die Beziehung $L_1 + L_2$ ist größer als L_3, d. h. die Summe der Leitfähigkeiten der wässrigen Zuckerlösung und der wässrigen Borsäurelösung ist größer als die Leitfähigkeit des Zuckerborsäuregemischs. Die Leitfähigkeit der Glucose in borsaurer Lösung beträgt 0,34370. Sie zeigt somit den stärksten Leitfähigkeitsabfall. Aus der folgenden Tabelle ist die Größe der Leitfähigkeitsabfälle der einzelnen Zuckerarten ersichtlich.

---

[4]) Boeseken loc. cit.
[5]) H. Meerwein loc. cit.

Tabelle 4.

Leitfähigkeitsabfälle verschiedener Zuckerarten bei 20° C.

Saccharose	0,07312 · 10^{-4}
Maltose	0,05400 „
Lactose	0,07510 „
Glucose	0,31610 „

Spezifische Leitfähigkeit der mit Kaliumphosphat und Ammonborat gepufferten Zuckerlösungen. Um den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auszuschalten, die offenbar stark in Erscheinung tritt, wurde dazu übergegangen, die bei der Mischung von Borsäure und Zucker gebildete saure Lösung auf einem bestimmten p_H-Wert abzupuffern.

Verwendet wurde eine n/2 KH_2PO_4 Lösung und eine 5%ige Ammonboratlösung. Die Salze wurden heiß gelöst und die fertigen Lösungen zur Vermeidung einer Kristallisation bei etwa 25° C. aufbewahrt. 20 ccm dieser Lösung wurden mit 5 ccm Wasser versetzt und zunächst von dieser Mischung die spezifische Leitfähigkeit bei 20° C. gemessen. Der Wert betrug 357,7 · 10^{-4}.

Es war zu erwarten, daß die spezifische Leitfähigkeit einer mit primärem Kaliumphosphat und Ammonborat unter den angegebenen Bedingungen gepufferten Zuckerlösung infolge der starken Dissoziation der beiden Electrolyte einen bedeutenden Anstieg erfahren mußte, wie es auch in der nachstehenden Uebersicht zum Ausdruck kommt.

Tabelle 5.

Spezifische Leitfähigkeit Phosphat-Borathaltiger Zucker- und Zuckeralkohollösungen bei 20° C.

Saccharose	254,0 · 10^{-4}
Maltose	304,8 „
Galactose	313,5 „
Glucose	317,3 „
Mannit	323,6 „
Lactose	332,8 „
Mannose	330,2 „
Sorbit	336,8 „
Fructose	350,6 „

Die Tabelle zeigt, daß die spezifische Leitfähigkeit der mit Kaliumphosphat-Ammonborat gepufferten Zuckerlösungen noch unter dem Wert der spezifischen Leitfähigkeit der Pufferlösung (357,7 · 10^{-4}) liegen. Durch den Zuckerzusatz des Puffers wird offenbar die Ionisation des Kaliumphosphat-Ammonborat Puffers zurückgedrängt.

Saccharose zeigt auch hier genau wie in der borsauren Lösung die geringste Leitfähigkeit. Bei den anderen Zuckern und Alkoholen ist diese Beziehung zur borsauren Lösung nicht erhalten geblieben. Allerdings liefern auch hier Fructose mit 350,6 und Sorbit mit 336,8 ähnlich wie in der borsauren Lösung (Fructose 1,089 und Sorbit mit 1,558) die höchsten Werte.

Wie schon oben erwähnt, wird der Wert der spezifischen Leitfähigkeit des Kaliumphosphat-Ammonborat-Puffers in keinem Falle von der Zucker-Puffermischung erreicht d. h. alle Zucker und Zuckeralkohole zeigen deutliche Leitfähigkeitsabfälle. Bei einer spezifischen Leitfähigkeit von $357{,}7 \cdot 10^{-4}$ für die Pufferlösung und den für die wässrigen Zuckerlösungen in Tabelle 5 angegebenen Leitfähigkeiten errechnen sich die Leitfähigkeitsabfälle wie folgt:

Tabelle 6.

Leitfähigkeitsabfälle Phosphat-Borathaltiger Zucker- und Zuckeralkohollösungen bei 20° C.

Saccharose	$103{,}78 \cdot 10^{-4}$
Galactose	44,30 „
Maltose	53,06 „
Glucose	40,88 „
Mannit	34,18 „
Mannose	27,56 „
Lactose	25,08 „
Sorbit	21,56 „
Fructose	7,27 „

Zusammenfassung über die angestellten Leitfähigkeitsmessungen.

Die gesamten Leitfähigkeitsmessungen deuten an, daß zwar durch Borsäurezusatz erhebliche Veränderungen in dem Zuckermolekül stattfinden in der Richtung, daß vermutlich eine Komplexbildung, wie schon von Boeseken (+) angegeben wurde, eintritt, denn die Leitfähigkeitsabfälle zeigen ja, daß die Leitfähigkeiten nach Zusatz des Zuckers geringer werden und damit die Anzahl der Ionen oder die Ionengeschwindigkeit der einzelnen Komplexe sich verringert hat. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Zuckern sind jedoch nicht so weitgehend, daß auf diese Befunde eine Unterscheidung der einzelnen Zucker aufgebaut werden könnte. Es sei denn, daß man die Saccharose ausnimmt bei der der Leitfähigkeitsabfall mehr als doppelt so groß ist wie bei den übrigen Zuckern. Anschließend wurde die spezifische Drehung von Zuckern und Zuckeralkoholen untersucht und der Einfluß verschiedener Salze festgestellt.

Der Einfluß von Salzen auf die spezifische Drehung von Zuckern und mehrwertigen Alkoholen. Der Einfluß gewisser Salze auf die spezifische Drehung der Zucker und verschiedener Zuckeralkohole ist schon seit längerer Zeit bekannt. Die ersten Mitteilungen hierüber stammen aus den achtziger- und neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts. Es waren hauptsächlich französische Autoren, die sich mit diesem Gebiet beschäftigten. Klein[6]) hat darauf hingewiesen, daß auf Zusatz von Borsäure oder Biborat Mannit eine saure Reaktion zeigt; ebenso verhalten sich Glycerin, Erythrit, Mannit, Dextrose, Laevulose und Galactose. In derselben Arbeit wird erwähnt, daß außer der hervorgerufenen sauren Reaktion auch gleichzeitig eine Beeinflussung der spezifischen Drehung stattfindet, wenn der Alkohol selbst optisch aktiv ist.

Diese Untersuchungen erweiterte Lambert[7]) für Arabit, Arabinose, Dulcit und Sorbit. Tanret[8]) hat die Arbeiten von Klein und Gernez fortgesetzt und ist zu bemerkenswerten Schlüssen gekommen. Mannit, der in wässriger Lösung schwach links dreht, kommt durch Zusatz bestimmter Mengen Ammoniumheptamolybdat auf eine Drehung von + 45°. Das Maximum der spezifischen Drehung wird erreicht, wenn 1 g Mannit und 2 g Molybdat zur Einwirkung gelangen. Es lag nun nahe, unter Berücksichtigung des bereits früher festgestellten sauren Charakters der Mannit-Molybdatlösung die Bildung eines Komplexes anzunehmen. Tanret hat 1.) die Möglichkeit der Bildung einer einfachen Additionsverbindung angenommen, entsprechend 1 Mol Mannit und 33,9/100 Mol Molybdat. Der Komplex nähert sich dann der Formel.

$$C_6\ H_{14}\ O_6\ {}^1/_3\ (Mo_7\ O_{24},\ Am_6,\ 4H_2O).$$

2.) die Möglichkeit der Bildung einer Komplexverbindung, wobei ein Mol Mannit 1,18 Mol MoO_3 entspricht; dafür kann die Formel $6C_6\ H_{14}\ O_6$, 7 MoO_3 wahrscheinlich gemacht werden.

Es gelang Tanret[9]) sogar, den Komplex, der ein Drehungsmaximum ergab, zu isolieren. Er löste 15 g Mannit und 30 g Molybdat in 200 ccm Wasser; nach kurzer Zeit schieden sich zahl-

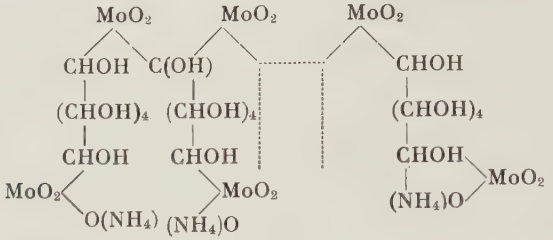
---

[6]) Klein, Comptes rendues *99* 144 1884.
[7]) Lambert, Comptes rendues *108* 1046 1889.
[8]) Tanret, Comptes rendues *172* 1363 1921.
[9]) Tanret loc. cit.

reiche Kristalle ab, die gesammelt und getrocknet wurden. Nach den angewandten Mengen handelt es sich um die Verbindung

$$(13MoO_3,\ 7NH_3,\ 7\ C_6H_{14}O_6{-}6H_2O) + 3H_2O$$

3 Mol Kristallwasser, 7 Mol Mannito-Molybdat des Ammoniums, dessen Mannitreste erneut mit $6MoO_3$ verestert sind unter Austritt von 6 Mol H_2O.



Dieser Komplex reagiert sauer, läßt sich langsam durch NaOH neutralisieren und zerfällt leicht; er ist in Wasser unveränderlich, durch verdünntes Alkali zerfällt er in neutrales Molybdat und Mannit unter vollständigem Verlust des Drehungsvermögens. Diese Tatsachen und die von P e t r i[10]) gefundenen Ergebnisse gaben Veranlassung,, die schon vorher auf ihre spezifische Leitfähigkeit untersuchten Zucker und Zuckeralkohole in Bezug auf ihre durch Electrolyte veränderte spezifische Drehung und eine mögliche Komplexbildung zu untersuchen.

P o l a r i s a t i o n w ä s s r i g e r Z u c k e r l ö s u n g e n. Bei den vorliegenden Versuchen wurden sämtliche Polarisationen mit dem Polarisationsapparat von S c h m i d t und H a e n s c h, Berlin, (Halbschattenapparat) ausgeführt. Als Lichtquelle diente die Natrium-Kleinlampe von Osram. Vor der Messung wurden die Lösungen mindestens eine Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt um die Mutarotation auszuschalten. Über Nacht blieben die Lösungen im Kühlschrank stehen, um etwaige Zersetzungen und Veränderungen innerhalb von 24—48 Std. zu verhindern. Die eisgekühlten Lösungen wurden vor der ersten Messung eine Stunde lang auf Zimmertemperatur eingestellt. Die Messungen wurden im 200 mm-Rohr ausgeführt; die Ablesung erfolgte mit einer Genauigkeit von $0{,}01^0$—$0{,}02^0$; aus drei Werten wurde jeweils der Mittelwert errechnet.

Da die Literaturangaben über die spezifische Drehung der einzelnen Zuckerarten je nach dem Reinheitsgrad der Substanz

[10]) A. P e t r i loc. cit.

erheblich voneinander abweichen, wurde die spezifische Drehung der zur Verfügung stehenden Zucker und Zuckeralkohole nochmals gemessen. Die Lösungen wurden in der Weise bereitet, daß eine bestimmte Menge Zucker zuerst in einer kleinen Menge doppelt destillierten Wassers gelöst wurde und dann in einem geeichten 25 ccm-Meßkölbchen bei Zimmertemperatur bis zur Marke aufgefüllt wurden. Die Zuckerlösungen zeigten sofort nach ihrer Bereitung in den meisten Fällen Mutarotation. Bei der Glucose beruht die Erscheinung der Mutarotation darauf, daß sich das Zuckermolekül aus der Aldehydform in die Halbacetalform umlagert, wobei sich ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom bildet. Diese beiden Formen treten zueinander in ein Gleichgewicht. Ist dieses Gleichgewicht vorhanden, so ist der stationäre Endwert der spezifischen Drehung erreicht d. h. die Mutarotation ist aufgehoben.

Weiterhin war noch die Frage zu beantworten, inwieweit die spezifische Drehung von der Konzentration und der Temperatur der gemessenen Lösung beeinflußt wird.

Begonnen wurden die Messungen mit Maltose; gemessen wurde eine 1%ige und eine 5%ige Zuckerlösung. In beiden Fällen betrug die spezifische Drehung trotz der verschiedenen Konzentrationen + 132,0°. Verwendet wurde Maltosehydrat mit einem Mol H_2O. Maltosehydrat liegt in der beta-Form vor. Mannit wurde in 5%iger Lösung gemessen. Es ergab sich eine spezifische Drehung von — 0,5°. Bei Galactose war eine starke Mutarotation festzustellen. Am Tage der Bereitung der 5%igen Galactoselösung wurde eine spezifische Drehung von + 80,0° gemessen. Vier Tage nach Herstellung betrug die spezifische Drehung der gleichen Lösung nur noch + 78,7°. Die Ketose Fructose wurde in 1%iger und 5%iger Lösung gemessen. Bei beiden Lösungen betrug die spezifische Drehung nach einer Stunde — 94,0°. Nach mehreren Stunden wurde als Endwert — 93,0° erreicht, während die Literaturangaben zwischen — 92,0 und — 92,5° schwanken. Glucose zeigte zunächst eine ziemlich starke Mutarotation; in 2%iger Lösung ergab sich zuerst eine spezifische Drehung von + 55,25° und in 10%iger Löung eine solche von 53,4°. Schließlich blieb die Drehung bei 52,75° konstant. In der Literatur wird meist der Wert 52,0° — 52,5° angegeben. Die 1%ige Saccharose-Lösung wurde mit + 66,0° gemessen, ein Wert der sich schon kurze Zeit nach Herstellung der Lösung als konstant erwies. Die 5%ige Mannoselösung zeigte eine spezifische Drehung von + 14,5°. Der Zuckeralkohol Sorbit ergab in 5%iger Lösung

eine spezifische Drehung von — 0,4° und in 25%iger Lösung eine spezifische Drehung von — 0,44°. Der Uebersicht halber sind in nachstehender Tabelle die nach möglichster Ausschaltung aller Fehlerquellen erhaltenen spezifischen Drehungen der verschiedenen Zucker zusammengestellt.

Tabelle 7.

Spezifische Drehung verschiedener Zucker und Zuckeralkohole in wässriger Lösung.

Maltose	1%	+ 132,0°
Maltose	5%	+ 132,0°
Mannit	5%	— 0,5°
Galactose	5%	+ 78,7°
Fructose	1%	— 93,0°
Fructose	5%	— 93,0°
Glucose	2%	+ 52,75°
Glucose	10%	+ 52,75°
Saccharose	1%	+ 66,0°
Lactose	5%	+ 52,0°
Sorbit	5%	— 0,4°
Sorbit	25%	— 0,44°
Mannose	5%	+ 14,5°

Polarisation borsaurer Zuckerlösungen. Es schien nun von Interesse, die Polarisationswerte zu ermitteln, die sich nach Zusatz von Borsäure zu den Zuckerlösungen ergaben. Die Versuchsanordnung war folgende: Zu 5 ccm 5%iger Zuckerlösung wurden 20 ccm 3%ige Borsäurelösung hinzugegeben und die Mischung bis zum Verschwinden der Mutarotation im Polarisationsrohr stehengelassen und dann polarisiert. Es konnten hierbei verschiedene Beobachtungen gemacht werden; und zwar war zu unterscheiden zwischen Zuckern, bei denen sich

1.) die spezifische Drehung der borsauren Zuckerlösung im Vergleich zur wässrigen Zuckerlösung praktisch nicht veränderte;

2.) die spezifische Drehung im Vergleich zur wässrigen Zuckerlösung erhöhte;

3.) die spezifische Drehung im Vergleich zur wässrigen Zuckerlösung erniedrigte.

Während Petri (+) gefunden hatte, daß sich reine Fructose in borsaurer Zuckerlösung gegenüber Fructose in wässriger Lösung in ihrer spezifischen Drehung erst auf Zusatz von Ammoniak veränderte, konnte bereits in der borsauren Zuckerlösung eine geringe Abnahme der spezifischen Drehung festgestellt werden. Mit dieser Erscheinung war durch die später zu beschreibende Verschiebung der pH Stufe der borsauren Fructose-

(+) A. Petri loc. cit.

lösung nach dem sauren Gebiet hin zu rechnen. Außer der Fructose wurden in gleicher Weise sämtliche Zucker bezw. Alkohole überprüft, deren spezifische Drehung in wässriger Lösung im vorhergehenden Abschnitt untersucht wurde. Aus der folgenden Tabelle sind die gefundenen Drehungswerte der borsauren Zuckerlösungen zu ersehen. Zum Vergleich werden die Drehungswerte der wässrigen Zuckerlösung beigefügt.

Tabelle 8.

Spezifische Drehung verschiedener Zucker und Zuckeralkohole

	in borsaurer Lösung	in wässriger Lösung
Mannose	+ 14,5°	+ 14,5°
Maltose	+ 131,0°	+ 132,0°
Mannit	+ 4,5°	— 0,5°
Galactose	+ 82,0°	+ 78,7°
Lactose	+ 55,5°	+ 52,0°
Saccharose	+ 69,0°	+ 66,0°
Fructose	— 88,0°	— 93,0°
Glucose	+ 51,0°	+ 52,75°

Bei Mannose und Maltose wurde praktisch keinerlei Veränderung der spezifischen Drehung festgestellt. Die spezifische Drehung von Mannit, die in wässriger Lösung zu — 0,5° gemessen wurde, stieg durch den Zusatz der Borsäure auf + 4,5° an, was einer Zunahme um das Neunfache der ursprünglichen Drehung entspricht. Auch Galactose erfuhr eine Zunahme der Drehung von + 78,7° auf + 82,0°. Lactose erfuhr einen geringeren Anstieg von + 52,0° auf + 55,5°; die geringste Zunahme der Drehung zeigte die Saccharose, durch Zusatz von Borsäure erhöhte sich die Drehung von + 66,0° auf + 69,0°. Die stärkste Abnahme der spezifischen Drehung konnte nun bei Fructose festgestellt werden. Sie sank von — 93,0° auf — 88,0°. Bei Glucose trat ebenfalls eine Verminderung der spezifischen Drehung ein und zwar von + 52,75° auf +;51,0°. Die bei Mannit beobachtete starke Drehungszunahme ist möglicherweise auf eine von der Borsäure bewirkte Vergrößerung des Moleküls zurückzuführen.

Polarisation der mit Ammonborat und prim. Kaliumphosphat gepufferten Zuckerlösungen. Zu 5 ccm 5%iger Zuckerlösung wurden 20 ccm einer Lösung von n/2 KH_2PO_4 und 5% Ammonborat hinzugegeben und nach Verschwinden der Mutarotation und Einstellung der Lösung auf 20° C. polarisiert und die spezifische Drehung berechnet. Nach-

stehend die Ergebnisse bei denen wieder die Werte für die wässrigen Zuckerlösungen beigefügt sind.

Tabelle 9.

Spezifische Drehung verschiedener Zucker und Zuckeralkohole.

	in Phosphat-Boratlösung	in wässriger Lösung
Mannit	+ 13,5°	— 0,5°
Sorbit	+ 4,5°	— 0,5°
Maltose	+ 132,0°	+ 132,0°
Saccharose	+ 66,0°	+ 66,0°
Galactose	+ 77,0°	+ 78,0°
Lactose	+ 49,5°	+ 52,0°
Mannose	+ 12,5°	+ 14,5°
Fructose	— 51,0°	— 93,0°
Glucose	+ 51,0°	+ 52,75°

Petri[11]) hatte gefunden, daß eine mit KH_2PO_4 gepufferte Ammonboratlösung eine starke Veränderung der spezifischen Drehung der Fructose und eine geringe Drehungsänderung bei der Glucose hervorrief. Diese Beobachtung sollte nachgeprüft und fernerhin festgestellt werden, ob andere Zuckerarten ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Bei Mannit und Sorbit trat eine Erhöhung der spezifischen Drehung ein; im ersten Falle stieg die Drehung von — 0,5° auf + 13,5° an und im zweiten Fall von — 0,5° auf + 4,5°. Bei den übrigen untersuchten Zuckern trat eine im einzelnen Fall verschiedene Abnahme der spezifischen Drehung ein; bei Maltose und Saccharose war keinerlei Veränderung der spezifischen Drehung festzustellen; sie blieb die gleiche wie die der wässrigen Zuckerlösungen nämlich + 132,0° bezw. + 66,0°. Die Galactose erfuhr eine schwache Senkung der spezifischen Drehung von +78,7° auf + 77°; die Lactose sank von + 52° auf + 49,5°, Mannose ging von + 14,5° auf + 12,5° herab. Die bemerkenswerteste Veränderung der spezifischen Drehung durch Zusatz des Ammonborat-Kaliumphosphat-Puffers zeigte aber Fructose. Ihre spezifische Drehung sank von — 93,0° auf 51,0°, wurde also fast halbiert. Glucose dagegen erfuhr keine nennenswerte Veränderung ihrer spezifischen Drehung; sie sank von + 52,75° auf + 51,0°.

p_H-Messungen wässriger Zuckerlösungen. Da wiederholt bisher die Vermutung nahelag, daß die p_H-Werte die beobachteten Veränderungen in der spezifischen Leitfähigkeit und bei der spezifischen Drehung bedingen, wurden die p_H-Werte

[11]) A. Petri loc. cit.

wässriger, borsaurer und Ammonborat-Kaliumphosphathaltiger Zucker und Zuckeralkohollösungen untersucht. Begonnen wurde mit wässrigen Lösungen in folgender Weise:

Bei der p_H-Messung wässriger Zuckerlösungen wurde so verfahren, daß 5 ccm 5%iger Zuckerlösung mit doppelt destilliertem Wasser im Meßkölbchen auf 25 ccm aufgefüllt und dann die Wasserstoffionenkonzentration mit der Roederschen Apparatur nach Gerber gemessen wurden.

Tabelle 10.

p_H-Werte wässriger Zucker- und Zuckeralkohollösungen.

Mannit	4,50
Mannose	5,08
Lactose	5,48
Glucose	5,63
Saccharose	5,66
Galactose	5,89
Sorbit	5,96
Maltose	5,98
Fructose	6,05

Wie die Tabelle zeigt, sind die Abweichungen der p_H-Werte der einzelnen Zucker und Zuckeralkohole verhältnismäßig gering. Den höchsten p_H-Wert zeigt Fructose mit 6,05, die niedrigsten der Zuckeralkohol Mannit mit p_H 4,5. Während bei sämtlichen Messungen ein scharfer Endpunkt festzustellen war, so war dies bei der Fructoselösung nicht der Fall. Schon bei p_H 5,01 schien zunächst der Endpunkt erreicht zu sein. Dies war jedoch nur scheinbar der Fall, vielmehr mußten noch laufende Mengen Lauge hinzugegeben werden bis der Endpunkt und damit der p_H-Wert 6,05 erreicht war.

p_H-Messung borsaurer Zuckerlösungen. Anschließend folgt die p_H-Messung borsaurer Zuckerlösungen in folgender Weise: Zu 5 ccm 5%iger Zuckerlösung wurde 20 ccm doppelt destilliertes Wasser hinzugegeben und der aktuelle Säuregrad dieser Lösung bestimmt. Die folgende Tabelle 11 enthält gleichzeitig die p_H-Werte der wässrigen Zuckerlösungen zum Vergleich.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, zeigt Sorbit die weitaus stärkste Veränderung der p_H-Stufe durch Zusatz von Borsäure. Wenn der Zuckeralkohol in wässriger Lösung einen p_H-Wert von 5,96 besitzt, so geht er auf Zusatz von 20 ccm 3%iger Borsäure bis auf p_H 2,84 herunter; das ist ein Unterschied von über drei

Tabelle 11.

p_H-Werte von Zuckern und Zuckeralkoholen.

	in borsaurer Lösung	in wässriger Lösung
Sorbit	2,84	5,96
Fructose	3,43	6,05
Mannit	3,82	4,50
Mannose	4,08	5,08
Glucose	4,13	5,63
Lactose	4,34	5,48
Galactose	4,30	5,89
Saccharose	4,42	5,66
Maltose	4,64	5,98

p_H-Stufen. Wir haben auch schon bei der Besprechung der spezifischen Leitfähigkeit gesehen, in welch starkem Maße diese bei Sorbit zunimmt. Der Zusatz von Borsäure zur Fructose ruft gleichfalls eine starke Erniedrigung des p_H-Wertes hervor. Der Unterschied zwischen wässriger und borsaurer Zuckerlösung beträgt etwa 2,6 p_H-Einheiten; bei den übrigen Zuckerarten sind die Unterschiede nicht so groß, sie betragen 2,0 bis 1,5 p_H-Stufen.

p_H-Messung der mit n/2 KH_2PO_4 + 5% Ammonborat gepufferten Zuckerlösungen. Um den Einfluß der p_H-Konzentration auszuschalten, wurde der neutral wirkende Puffer Kaliumphosphat-Ammonborat den Zucker- und Zuckeralkohollösungen zugesetzt und wie folgt verfahren:

Von einer Mischung bestehend aus 5 ccm 5%iger Zuckerlösung + 20 ccm prim. Kaliumphosphat-Ammonboratlösung wurde das p_H gemessen. Aus der Uebersicht erkennt man die p_H-Verhältnisse in wässriger, borsaurer und Phosphat-Borathaltiger Zuckerlösung.

Tabelle 12.

p_H-Werte von Zuckern und Zuckeralkoholen.

	in Phosphat-Borathaltiger Lösung	in borsaurer Lösung	in wässriger Lösung
Sorbit	5,86	2,84	5,96
Mannose	5,88	4,08	5,08
Mannit	5,88	3,82	4,50
Fructose	5,88	3,43	6,05
Galactose	6,01	4,30	5,89
Lactose	6,08	4,34	5,48
Glucose	6,08	4,13	5,63
Saccharose	6,25	4,42	5,98
Maltose	6,11	4,64	

Wie aus der Tabelle ersichtich, zeigt Sorbit einen p_H-Wert von 5,86. Bei Verwendung von 5 ccm 25%iger Sorbitlösung + 20 ccm Phosphat-Boratlösung betrug die p_H-Stufe 5,43. Mannit und Mannose erreichten beide einen p_H-Wert von 5,88. Die Messung für Mannose wurde in zwei verschiedenen Lösungen ausgeführt und ergab jedesmal den gleichen Wert. Auch bei Fructose betrug der p_H-Wert 5,88. Es folgen nach dem Neutralpunkt hin Galactose mit 6,01, Lactose und Glucose jeweils mit $p_H = 6{,}08$. Mit Maltose $p_H = 6{,}11$ und Saccharose $p_H = 6{,}25$ nähern wir uns am stärksten mit den hier untersuchten Zuckern dem neutralen Gebiet.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die durch Borsäurezusatz zu den Zuckern hervorgerufene p_H-Konzentration durch Zusatz des neutralwirkenden Phosphat-Borat-Puffers wieder vermindert wird.

Zunächst eine Zusammenfassung der bisherigen Versuche: Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wurden spezifische Leitfähigkeit, sowohl die absolute als auch die Leitfähigkeitsabfälle und Zunahmen, spezifische Drehung und aktueller Säuregrad von Zuckern und mehrwertigen Alkoholen, in wässrigen, borsauren und mit Ammonborat-Phosphat gepufferten Lösungen gemessen.

Die Leitfähigkeit der Zucker und mehrwertigen Alkohole in wässriger Lösung ist gering, da diese nur schwach dissoziiert sind. Auf Zusatz von Borsäurelösung zu den Zuckern und Alkoholen unter geeigneten Bedingungen ist bei einigen eine bedeutende Steigerung der spezifischen Leitfähigkeit festzustellen: Mannit, Fructose und Sorbit zeigen die stärkste Zunahme, während Glucose, Maltose und Lactose einen deutlichen Abfall der spezifischen Leitfähigkeit aufzuweisen haben. Der Zusatz des Ammonborat-Phosphat-Puffers ergab bei allen Zuckern einen Leitfähigkeitsabfall wegen der starken Eigenionisation dieses Puffers.

Bei den polarimetrischen Untersuchungen war zunächst die spezifische Drehung der wässrigen Zuckerlösungen nachzuprüfen, wobei sich bei Mannit, Fructose und Glucose geringfügige Abweichungen im Vergleich zu den Literaturangaben ergaben.

Unterschiede in der spezifischen Drehung, die auf Konzentrationsunterschieden der Zuckerlösungen beruhen könnten, waren bei 1—20%igen Lösungen praktisch nicht festzustellen. Bei den meisten Untersuchungen ergaben sich auch zahlenmäßig die gleichen Werte. Nur bei Sorbit wurde eine Abweichung zwischen 5%iger und 25%iger Lösung festgestellt. (— 0,4° bezw.

— 0,44°). Bei Mannose wurde zwischen 10° C. und 23° C. bei jedem dazwischen liegenden Grad mit dem Ultra-Thermostat temperiert und die spezifische Drehung der Zuckerlösungen gemessen. Es konnte in diesem Temperaturintervall kein Unterschied in der spezifischen Drehung festgestellt werden.

Bemerkenswert ist die starke Drehungsverminderung, welche die Fructose in mit Ammonborat-Phosphat gepufferter Lösung erfährt. Diesem bedeutenden Drehungsabfall stehen beträchtliche Zunahmen der spezifischen Drehung bei Mannit und Sorbit gegenüber. Auch die Borsäure konnte bei diesen Alkoholen eine Drehungszunahme, wenn auch nicht in so starkem Maße wie der Ammonborat-Phosphat-Puffer, bewirken. Bei den übrigen untersuchten Zuckern und Alkoholen ist der Einfluß von Borsäure und Ammonborat-Phosphat auf die spezifische Drehung nur gering.

Die p_H-Messungen zeigten bei den meisten Zuckern in wässriger Lösung einen p_H-Wert von 5,5—5,9 mit Ausnahme von Mannit, bei dem p_H zu 4,5 und bei Mannose, bei der p_H zu 5,08 gefunden wurde. In borsaurer Lösung ist bei allen Zuckern und Alkoholen eine Verschiebung der p_H-Stufe nach dem sauren Gebiet hin festzustellen. Den niedrigsten p_H-Wert wiesen Sorbit mit $p_H = 2{,}84$, Mannit mit $p_H = 3.82$ und Fructose mit p_H 3,43 auf. Bei den anderen Zuckern bewegten sich die Werte um die p_H-Stufe 4—4,6.

Der Zusatz von Ammonborat-Phosphatlösung bewirkt bei allen Zuckern eine Verschiebung der p_H-Stufe nach dem Neutralpunkt.

Die Beziehungen zwischen Erniedrigung der spezifischen Drehung der Fructose durch Ammonborat-Phosphatlösung und starker Verschiebung der p_H-Stufe der Fructose durch Borsäurelösung nach dem sauren Gebiet hin soll in dieser Arbeit weiter untersucht werden.

Die Abhängigkeit der Änderung der spezifischen Drehung der Fructose und der Glucose von dem p_H-Wert des Phosphat-Borat-Puffers.

Wie schon früher erwähnt wurde, hat Petri[12]) festgestellt, daß die spezifische Drehung der Fructose durch Phosphat-Borat-Puffer eine starke Erniedrigung erfährt. Ebenso hat dieser Autor schon erkannt, daß die spezifische Drehung der Glucose durch

[12]) A. Ketri loc. cit.

Übersicht über die spezifische Drehung, die spezifische Leitfähigkeit und den p_H-Wert verschiedener Zucker und Zuckeralkohollösungen.

Zucker	Spezifische Drehung bei 20°			Spezifische Leitfähigkeit bei 20° C.					p_H-Messung		
	wässrige Lösung	borsaure Lösung	Phosph.-boratlösg.	wässrige Lösung	borsaure Lösung	Leitf. Veränderung	Phosph.-boratlösg.	Leitf. Veränderung	wässrige Lösung	borsaure Lösung	Phosph.-boratlösg.
Maltose	132,0°	131,0°	132,0°	0,1667	0,2870	— 0,05400	304,8	— 53,060	5,98	4,64	6,11
Mannit	— 0,5°	4,5°	13,5°	0,08299	1,045	+ 0,78771	323,6	— 34,180	4,5	3,28	5,88
Galactose	80,0°	82,0°	77,0°	0,1079	0,2987	+ 0,01650	313,5	— 44,30	5,89	4,3	6,01
Fructose	— 93,0°	— 88,6°	— 51,0°	0,1743	1,089	+ 0,74040	350,6	— 7,27	5,65	3,43	5,88
Lactose	52,0°	55,5°	49,5°	0,1821	0,2813	— 0,07510	332,8	— 25,08	5,48	4,34	6,08
Saccharose	66,0°	69,0°	66,0°	0,68092	0,1821	— 0,07312	254,0	— 103,78	5,66	4,42	6,25
Glucose	52,75°	51,0°	50,5°	0,4855	0,3437	— 0,3161	317,3	— 40,88	5,63	4,13	6,08
Sorbit	— 0,5°	2,5°	4,5°	0,5712	1,558	+ 0,72080	336,8	— 21,56	5,96	2,84	5,88
Mannose	14,5°	14,5°	12,5°	0,06629	0,2435	+ 0,00291	330,2	— 27,56	5,08	4,08	5,88

die gleiche Reagenzmischung erniedrigt wird, wenn die p_H-Stufe des fertigen Gemisches Zucker + Puffer nicht sauer genug ist. Beide Beobachtungen konnten auch in dieser Arbeit bestätigt werden. Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen sollten Aufklärung über die Abhängigkeit der Drehungsveränderungen von dem p_H-Wert des fertigen Gemisches bringen.

Untersuchungen mit Fructose. Weiter oben (Tab. 9) haben wir schon gesehen, daß Fructose mit dem dort angegebenen Phosphat-Borat-Puffer, mit dem ein p_H-Wert von 5,88 erreicht wird, eine spezifische Drehung von — 51,0° ergibt.

Zunächst wurde eine Pufferlösung hergestellt, deren p_H-Wert zwischen 6 und 7 lag. Hierzu diente eine 0,5n-KH_2PO_4-Lösung, die 5% Borax enthielt. Dieser Puffer zeigte ein p_H von 6,34. Eine Zucker-Puffermischung aus 20 ccm Puffer + 5 ccm 10%iger Zuckerlösung ergab den p_H-Wert von 6,13 und eine spezifische Drehung von 50,5°.

Hierauf wurde eine Mischung hergestellt bestehend aus 20 ccm 5%iger Boraxlösung + 2,5 ccm n/2 KH_2PO_4-Lösung; die Mischung wurde mit destilliertem Wasser auf 25 ccm ergänzt. Der Zuckerzusatz wurde so gewählt, daß in den 25 ccm Lösung 2% Fructose enthalten waren d. h. 0,5 g in 25 ccm. Diese Mischung wies einen p_H-Wert von 7,37 auf. Hierbei wurde beobachtet, daß die spezifische Drehung von vorher — 50,5° auf — 37,75° abgesunken war. Durch weitere Erhöhung des p_H-Wertes bzw. Verschiebung des Puffergehaltes, nämlich dadurch daß die Phosphatmenge auf die Hälfte verringert wurde, konnte die spezifische Drehung weiter herabgedrückt werden auf — 32,75°, allerdings stieg dieser Wert nach 24 Std. auf — 33,75°.

Es erschien nun als zweckmäßig, auch die Verhältnisse zu untersuchen bei einer Verschiebung des p_H-Wertes nach der sauren Seite hin. Experimentell war dabei zu beachten, daß man nur eine solche Säure verwenden durfte, die die vorhandene säureempfindliche Fructose nicht zerstörte. Es kam deshalb für diese Zwecke nur ein Puffer infrage, der einerseits aus KH_2PO_4 andererseits aus der nicht allzu starken H_3PO_4 bestand. Es wurde beabsichtigt, zunächst die p_H-Stufe 2 zu erreichen. Die ausschließliche Verwendung von KH_2PO_4 war wegen seines höher liegenden p_H-Wertes nicht möglich. Auf je 25 ccm Gesamtmenge Lösung kam 1 g Borax 1,701 g KH_2PO_4 + 7,84 g 25% H_3PO_4. Die p_H-Messung wurde, da die Roeder'sche Apparatur nicht ausreichte, mit einer Poggendorf'schen Apparatur unter Verwendung einer Chinhydron-Electrode, die es ermöglichte,auf 0,01 p_H-Stufe genau

zu messen, vorgenommen. Es ergab sich für die fertige Zucker-Pufferlösung ein p_H-Wert von 1,8. Die Messung der spezifischen Drehung lieferte den Wert — 93,7°. Hiernach hat also, wenn man die Abweichung von 0,7° von der spezifischen Drehung der wässrigen Fructoselösung, die mit — 93,0° gemessen wurde, unberücksichtigt läßt, keine Veränderung der spezifischen Drehung der Fructose stattgefunden. Man sieht also, daß in sehr saurem Gebiet (p_H = 1,8) die Fructose in der spezifischen Drehung noch nicht beeinflußt wird. Beim nächsten Versuch wurde unter Beibehaltung der Menge KH_2PO_4-Lösung und 1 g Borax die H_3PO_4-Menge auf 1,3 g 25% H_3PO_4 = 20 ccm n/2 H_3PO_4 herabgesetzt; das p_H wurde mit dem Roeder'schen Apparat 4,44 gemessen. Nun hat die spezifische Drehung eine bedeutende Änderung erfahren. Sie betrug nur noch — 75°. Da die spezifische Drehung bei p_H = 4,4 schon sehr stark herabgesetzt war, erschien die Festlegung eines Zwischenwertes zwischen p_H 1,8 und 4,4 notwendig. Die H_3PO_4-Menge wurde verdoppelt, sodaß bei sonst gleicher Konzentration 2,6 g H_3PO_4 in der Lösung vorhanden war. Bei einer p_H-Stufe von 2,64 betrug die spezifische Drehung der Fructose — 93,25°. Zwischen p_H = 1,8 und 2,64 ist demnach praktisch keine Änderung der spezifischen Drehung eingetreten.

Um einen Zwischenwert zwischen p_H 5 und 6 zu erhalten wurde der H_3PO_4-Gehalt der vorigen Lösung auf 0,85 g H_3PO_4 vermindert. Die p_H-Stufe hatte sich erwartungsgemäß weiter nach dem alkalischen Gebiet verschoben; sie betrug nun 5,24. Gleichzeitig hatte die Fructose eine weitere Drehungsabnahme und zwar auf — 60° erfahren. Durch die verschiedenen p_H-Werte und die damit Hand in Hand gehende Aenderung der spezifischen Drehung ist es möglich, sich eine Vorstellung über das Verhalten der Fructose bei den verschiedenen p_H-Stufen zu machen. In der nachstehenden Uebersicht sind die p_H-Werte und die ihnen entsprechenden Werte für die spezifische Drehung zusammengestellt.

Tabelle 13.

Spezifische Drehung der Fructose bei verschiedenen p_H-Werten.

p_H	spezifische Drehung	p_H	spezifische Drehung
1,8	— 93,7°	5,24	— 60,0°
2,64	— 93,25°	7,37	— 37,5°
4,44	— 75,0°	7,91	— 33,75°

Untersuchungen mit Glucose. Analog den Versuchen mit Fructose wurde hier nun die spezifische Drehung der

Glucose ebenfalls bei verschiedenen p_H-Werten festgestellt. In der Mischung von n/2 KH_3PO_4, Borat und H_3PO_4, die in der Fructose ein $p_H = 1{,}8$ aufwies, reagierte die Glucose im Gegensatz zur Fructose etwas weniger sauer. Die Messung der spezifischen Drehung ergab den Wert $+ 51{,}25^0$, der nach 24 Std. auf $+ 52{,}0^0$ anstieg. Hieraus geht hervor, daß bei so niedriger p_H-Stufe die Glucose noch nicht angegriffen wird. Durch Verminderung der Phosphorsäuremenge des Puffers auf 1,3 g 25% H_3PO_4 beim folgenden Versuch wurde der p_H-Wert 4,64 gefunden. Die gleichzeitig angestellte Messung der spezifischen Drehung ergab $+ 5{,}20^0$ für diese Konzentration, ein Wert, der sich auch nach 24 und 36 Stunden nicht mehr änderte.

Die Ermittlung der spezifischen Drehung der Glucose bei einem zwischen 1,94 und 4,64 liegenden p_H-Wert erschien überflüsig, da ja eine Veränderung der Glucose offenbar nicht stattgefunden hat.

Es wurde nun weiterhin die p_H-Stufe 5,98 hergestellt unter Verwendung von 20 ccm n/2 KH_2PO_4 = 1,361 g KH_2PO_4 und 1 g Borax. Die spezifische Drehung betrug in diesem Fall $+ 50{,}0^0$, ein Beweis dafür, daß schon eine Einwirkung auf die Glucose stattgefunden hat. Außerdem wurde noch der Wert der spezifischen Drehung bei $p_H = 5{,}88$ bestimmt, wobei sich eine Drehung von $+ 51{,}2^0$ ergab.

Nun wurden die p_H-Werte nach der alkalischen Seite hin verschoben. Es wurden Untersuchungen bei $p_H = 6{,}33$ und bei $p_H = 8{,}33$ vorgenommen. Hierbei zeigte sich, daß die spezifische Drehung zunächst nur schwach auf $47{,}6^0$ und bei $p_H = 8{,}3$ jedoch schon deutlich wahrnehmbar, nämlich auf $+ 28{,}5^0$ absinkt. Das Ergebnis der Untersuchung ist in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 14.

Spezifische Drehung der Fructose bei verschiedenen p_H-Werten.

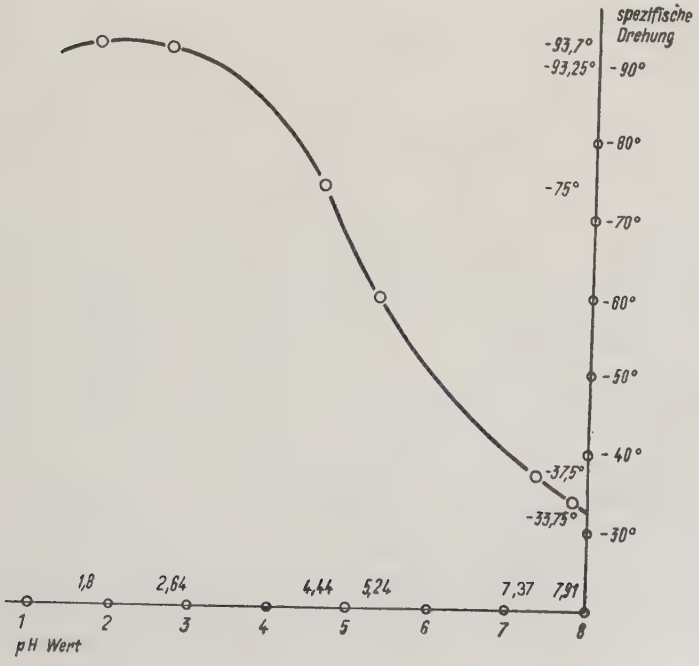
p_H	spezifische Drehung
1,94	$52{,}0^0$
4,64	$52{,}0^0$
5,88	$51{,}2^0$
5,98	$50{,}0^0$
6,33	$47{,}6^0$
8,33	$28{,}5^0$

Vergleich zwischen Fructose und Glucose. Während, wie wir oben gesehen haben, die spezifische Drehung der Fructose nur zwischen den p_H-Stufen 1,0—2,64 praktisch un-

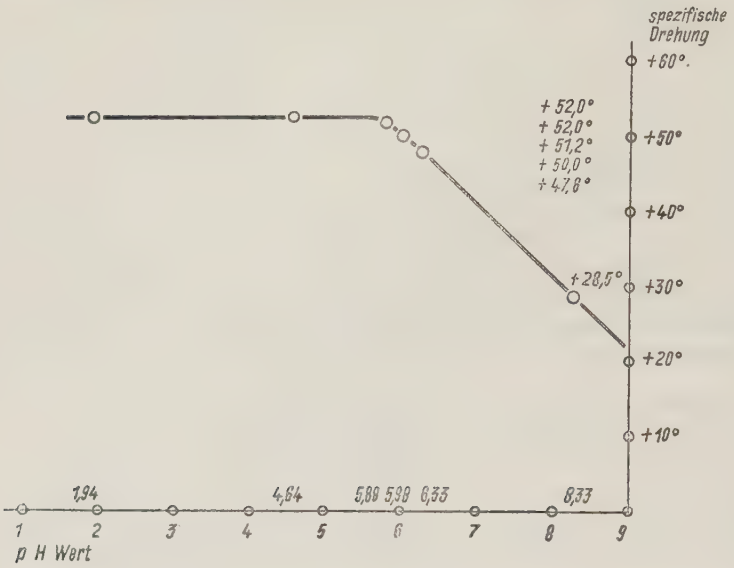
verändert bleibt, hält sich diejenige der Glucose in dem großen Intervall von p_H 1,0—5,6 auf der gleichen Höhe, nämlich auf über + 51°. Die Fructose hat bei einem p_H-Wert von 4,4 schon 18° ihrer ursprünglichen spezifischen Drehung von — 93,0° eingebüßt. Bei p_H = 5,24 ist die Fructose sogar auf — 60° gesunken. Im alkalischen Gebiet bei p_H 7,37 zeigt sie eine spezifische Drehung von — 37,5° und erreicht bei p_H = 7,91 den niedrigsten Wert von — 33,75°.

Der Einfluß des Puffers auf die spezifische Drehung der Glucose beginnt erst deutlich bei p_H 5,88; bei p_H 5,98 beträgt die spezifische Drehung der Glucose + 50,0°. Bei p_H = 6,33 ist die spezifische Drehung mit 47,6° unter 50° gesunken. Die stärkste Erniedrigung der spezifischen Drehung wurde bei p_H 8,33 festgestellt. Sie betrug in diesem Fall nur noch + 28,5°, wie aus den graphischen Darstellungen deutlich zum Ausdruck kommt.

Graphische Darstellung der spezifischen Drehung der Fructose bei verschiedenen p_H-Werten.



Graphische Darstellung der spezifischen Drehung der Glucose bei verschiedenen p_H-Werten.



Einwirkung von Ammonmolybdat und Natriumwolframat auf die spezifische Drehung und das p_H von Fructose- und Glucose-Lösungen.

Nach Tollens-Elsner[13]) und B. 24 2144 1891 können Molybdate und Wolframate einen ähnlichen Einfluß auf die spezifische Drehung verschiedener Zuckerarten ausüben wie die Borsäure und Biborate. Da hier vor allem die Frage interessierte, ob die Beeinflussung der spezifischen Drehung stärker ist als diejenige der Phosphat-Borat-Puffer, so wurden hierüber zunächst orientierende Versuche an Fructose- u. Glucose-Lösungen angestellt.

a.) Fructose. Es wurde eine 2%ige Fructoselösung hergestellt, der 1% Ammonmolybdat zugesetzt wurde. Die spezifische Drehung dieser Mischung betrug zwei Stunden nach Herstellung — 73,75°. Die Lösung wurde mit der Zeit immer dunkler, nach zwölf Stunden war sie fast blau und ließ sich nicht mehr polarisieren. Es ist bemerkenswert, daß die weniger aktive Ketose Fructose diese Reductionswirkung ausübt, während sonst die

[13]) Tollens-Elsner, kurzes Handbuch der Kohlehydrate.

Aldosen eine stärkere Angriffsfreudigkeit entfalten. (siehe H. Bredereck[14])). Die gleiche Erscheinung beobachtete Tanret[15]), dem sie unter dem Namen „réaction de Ruoff" bekannt ist. Galactose zeigt ebenfalls diese Reaktion, wenn auch in schwächerem Maße.

Das p_H der 2% Fructose und 1% Ammon-Molybdat enthaltenden Lösung liegt in saurem Gebiet bei $p_H = 4{,}38$. Der Phosphat-Borat-Puffer zeigt also wie aus dem vorhergehenden Abschnitt hervorgeht, ganz abgesehen von der Zersetzung des Zucker-Molybdatgemischs gegenüber der Fructose eine stärkere Verminderung der spezifischen Drehung ($-51{,}0°$) als das Ammoniummolybdat.

Eine 2%ige Fructoselösung wurde mit 2% Natriumwolframat versetzt. Die spezifische Drehung der Mischung betrug $-92{,}5°$. Das Natriumwolframat vermag wohl die p_H-Stufe stark zu erhöhen (8,73), jedoch die Fructose nicht anzugreifen und somit auch die spezifische Drehung nicht zu verändern, während der oben angewandte Phosphat-Borat-Puffer der Fructose schon auf einer p_H-Stufe von 7,91 einen Drehungsabfall auf $-33{,}75°$ erteilte.

b. Glucose. Die 2%ige Glucoselösung erhielt zunächst einen Zusatz von 1% Ammoniummolybdat. Die Lösung blieb auch nach längerem Stehen klar zum Unterschied von einer gleich konzentrierten Fructose + Ammoniummolybdat enthaltenden Lösung. Die spezifische Drehung blieb mit $+52{,}5°$ nahezu die gleiche wie die der wässrigen Zuckerlösung. Die p_H-Stufe betrug 5,16.

Bei Zusatz von 2% Ammoniummolybdat zu 2%iger Glucoselösung erfuhr die spezifische Drehung einen geringen Anstieg und zwar auf $+53{,}75°$ eine Beobachtung, die zum ersten Male im Rahmen dieser Arbeit gemacht wurde. Die p_H-Stufe verschob sich durch den doppelten Molybdatgehalt etwas nach dem Neutralpunkt hin und betrug $p_H = 5{,}41$.

Der Zusatz von 2% Natriumwolframat zu 2%iger Glucoselösung rief nur eine geringe Abnahme der spezifischen Drehung auf $+51{,}75°$ hervor. Der p_H-Wert betrug 7,73.

Man erkennt aus diesen Versuchen, daß der Einfluß von Ammoniummolybdat auf Fructose und Glucose geringer ist als derjenige des Phosphat-Borat-Puffers. Der Einfluß von 1% Ammoniummolybdat auf 2%ige Fructoselösung ist durch die Senkung der spezifischen Drehung von $-93°$ auf $-73°$ noch am

---

[14]) H. Bredereck, B. *64* 1730 1931.
[15]) Tanret loc. cit.

stärksten wahrnehmbar; diese Beobachtung wurde jedoch wegen der erwähnten Reduktion der Zucker-Molybdat-Mischung nicht weiter verfolgt. Bemerkenswert ist eine geringe Zunahme der spezifischen Drehung der Glucose durch Zusatz von 2% Ammoniummolybdat. Der Einfluß von Natriumwolframat auf Fructose und Glucose-Lösungen tritt praktisch kaum in Erscheinung. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltene Werte.

Tabelle 15.

Veränderungen der spezifischen Drehung und des p_H-Wertes von Fructose und Glucose durch Molybdat und Wolframat.

	spezifische Drehung	p_H
2% Fructose + 1% Ammonmolybdat	— 73,75°	4,38
2% Fructose + 2% Natriumwolframat	— 92,5°	8,73
2% Glucose + 1% Ammonmolybdat	+ 52,5°	5,16
2% Glucose + 2% Ammonmolybdat	+ 53,75°	5,41
2% Glucose + 2% Natriumwolframat	+ 51,75°	7,73

4.) Untersuchungen über die spezifische Drehung von Fructose und Glucose bei einem p_H-Wert von 6,0—6,2.

Aus den im vorangegangenen Abschnitt (B. I. 1. und 2.) geschilderten Versuchen geht hervor, daß die Glucose bei der p_H-Stufe 6,21 nur eine geringe Änderung ihrer spezifischen Drehung von ursprünglich 52,75° auf + 50,0° aufweist, während die Fructose bei der p_H-Stufe 5,91 schon eine starke Drehungsverminderung von ursprünglich — 93° auf — 50° zeigt; d. h. fast 50% ihres Drehungsvermögens verloren hat. Diese Erscheinung wurde für eine polarimetrische Bestimmung der Fructose neben Glucose auszuwerten versucht.

Um diese Aufgabe zu lösen, war es notwendig, eine Phosphat-Boratlösung zu finden, welche die spezifische Drehung möglichst großer Fructose-Mengen immer um den gleichen Betrag erniedrigen konnte, während die spezifische Drehung der Glucose garnicht oder nur unwesentlich verändert wurde. Die absolute Gleichmäßigkeit bei der Herabsetzung der spezifischen Drehung war deshalb anzustreben, weil die jeweilige Drehungsverminderung durch Zusatz eines Phosphat-Borat-Puffers die Grundlage für die Errechnung des Fructosegehaltes abgeben mußte.

Als Pufferlösung wurde gewählt:
Lösung 1. Sie enthält 200 g H_2O + 80 g KH_2PO_4 . $p_H = 4{,}08$ (kalt ges.). Setzt man nun zu 25 ccm Lösung 1 1 g Borax hinzu, so beträgt der p_H-Wert dieser Lösung 5,2. Da der gesuchte Puffer aber

einen Wert von $p_H = 6{,}2$ haben sollte, wurde versucht, durch Zusatz von Na_2HPO_4 crist. zu diesem Wert zu gelangen.

Zu diesem Zweck wurde in die Röhrenelectrode der Roeder'schen p_H-Apparatur eine Lösung von primärem und sekundärem Kaliumphosphat $p_H = 6{,}2$ gefüllt. In der Becherelectrode befinden sich 25 ccm Lösung 1 + 1 g Borax, $p_H = 5{,}2$ (entsprechend oben). Zu dieser Lösung wurde Na_2HPO_4 crist. in kleinen Mengen hinzugegeben. Es ließ sich jedoch durch Zusatz von Na_2HPO_4 nicht der p_H-Wert 6,2 erreichen; es wurde deshalb das stärker alkalisch reagierende Na_3PO_4 angewandt. Nach Zusatz von 2,05 g Na_3PO_4 war die p_H-Stufe 6,2 erreicht.

Es mußte noch festgestellt werden, ob der gefundene Puffer auch bei Zuckerzusatz die p_H-Stufe 6,2 halten würde. Deshalb wurde folgende Lösung hergestellt:

Lösung 2.. 1 g Borax
2,05 g Na_3PO_4
1 g Fructose
mit Lösung 1 auf 25 ccm aufgefüllt.
$p_H = 5{,}76$ spezifische Drehung $-50{,}37^0$.

Der Puffer hat also das $p_H = 6{,}2$ nicht gehalten. Durch einen Wasserzusatz von 5 ccm war der p_H-Wert 6,28 und durch den Zusatz von weiteren 10 ccm Wasser hatte das p_H den Wert 6,35 angenommen. Für den gedachten Zweck war er also unbrauchbar.

Es wurde deshalb versucht, mit einem neuen Puffer die p_H-Stufe 6,2 zu erreichen.

Lösung 3. 1,64 g Na_3PO_4
0,8 g Borax
20 ccm kalt gesättigte KH_2PO_4 Lösung mit H_2O auf 50 ccm ergänzt.
$p_H = 5{,}86$

20 ccm Lösung 3 + 5 ccm H_2O $p_H = 6{,}01$

Zu 20 ccm Lösung 3 wurden 1,1 g Na_3PO_4 und 1 g Fructose hinzugesetzt und mit H_2O auf 25 ccm ergänzt. Die p_H-Messung ergab einen p_H-Wert 6,17 und eine spezifische Drehung von $-61{,}62^0$. Für Fructose war dieser Puffer also geeignet.

Dem gleichen Puffer wurde nun anstelle von 1 g Fructose 1 g Glucose bei sonst gleichen Verhältnissen zugesetzt. Der p_H-Wert dieser Mischung betrug *6,21* und die spezifische Drehung $+50{,}25^0$. Auch mit Glucose hielt also der Puffer das p_H 6,21.

Zur Kontrolle, ob der Puffer auch in Mischungen von Fruc-

tose und Glucose das p_H = 6,2 nicht wesentlich verändern würde, wurden Mischungen der beiden Zucker in folgenden Verhältnissen hergestellt:

Mischung	1.	2.	3.	4.
	1 : 4	2 : 3	3 : 2	4 : 1

Mischung 1. 0,2 g Fructose + 20 ccm Lösung 3
0,8 g Glucose + 1,1 g Na_3PO_4
+ H_2O ad 25 ccm
p_H = 6,21 spezifische Drehung + 28,13°.

Mischung 2. 0,4 g Fructose Puffer wie Mischung 1.
0,6 g Glucose
p_H = 6,17 spezifische Drehung + 5,38°.

Mischung 3. 0,6 g Fructose Puffer wie Mischung 1.
0,4 g Glucose
p_H = 6,17 spezifische Drehung — 16,87°.

Mischung 4. 0,8 g Fructose Puffer wie Mischung 1.
0,2 g Glucose
p_H = 6,15 spezifische Drehung — 38,25°.

Der Puffer hatte sich bei den verschiedenen Fructose- und Glucose-Konzentrationen nicht wesentlich geändert und erschien demnach als brauchbar.

Als der Vorrat an Lösung 3 p_H = 5,86 verbraucht war und eine neue Lösung hergestellt werden mußte, zeigte diese neuerdings ein p_H von 6,65. Infolgedessen schied sie für die weitere Verwendung aus. Die Ursache für die p_H-Änderung dürfte in dem sich nach der Temperatur der Lösung ändernden Salzgehalt der kalt gesättigten Pufferlösung zu suchen sein. Die Versuche mußten mit einer neuen KH_2PO_4-Lösung von stets konstantem Gehalt wiederholt werden. Die Lösung wurde heiß bereitet und hatte folgende Zusammensetzung:

Lösung 4 siehe S. 48 8 g KH_2PO_4
+ 5 g Borax p_H = 6,25
+ 1 g Na_3PO_4
+ H_2O ad 100 ccm
20 ccm Lösung 4 + 5 ccm H_2O
p_H = 6,35

Nun wurde versucht, ob der Puffer die p_H Stufe 6,25 — 6,35 bei Zusatz von Fructose und Glucose halten würde. Es wurden Lösungen in folgenden Konzentrationen hergestellt:

Zu jedem Versuch wurden 20 ccm Lösung 4 + Zucker + H_2O ad 25 ccm angewandt.

1. 0,04 g Fructose
   0,16 g Glucose
   p_H = 6,31 spezifische Drehung + 30,62°
2. 0,08 g Fructose
   0,12 g Glucose
   p_H = 6,29 spezifische Drehung + 6,87°
3. 0,12 g Fructose
   0,08 g Glucose
   p_H = 6,29 spezifische Drehung — 11,87°
4. 0,16 g Fructose
   0,04 g Glucose
   p_H = 6,29 spezifische Drehung — 31,25°.

Wie ersichtlich, veränderte sich die p_H-Stufe praktisch in keinem Falle. Der Puffer eignet sich hiernach für die Untersuchung von Fructose- und Glucose-Mischungen. Schließlich mußten Fructose und Glucose einzeln in verschiedenen Konzentrationen untersucht werden, um eine etwaige Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Drehung festzustellen.

20 ccm Lösung 4 + 5 ccm Fructose (0,2/5,0) d. h. eine 0,8%ige Fructoselösung zeigte eine
spezifische Drehung — 50° und p_H = 6,25.

20 ccm Lösung 4 + 5 ccm Fructose (1,0/5,0) d. h. eine 4%ige Fructoselösung zeigte eine
spezifische Drehung — 50° und p_H = 5,96.

Glucose wurde in der gleichen Konzentration untersucht. Eine 0,8%ige Glucoselösung zeigte eine
spezifische Drehung + 50,0° und p_H 6,27.
eine 4%ige Glucoselösung zeigte eine
spezifische Drehung + 50,0° und p_H = 6,25.

Das p_H hate sich zum Unterschied von der Fructose in einer 0,8%igen und in einer 4%igen gepufferten Glucoselösung praktisch nicht geändert. Der geringe p_H-Unterschied in den beiden Fructose-Konzentrationen beruht auf einer stärker sauren Reaktion der Fructose. Für 0,8% bis 4%ige Glucose-Lösungen ist die spezifische Drehung ebenso wie für 0,8% bis 0,4%ige Fructose-Lösungen von der Konzentration des Zuckers bei Verwendung des Puffers Lösung 4. praktisch unabhängig.

II. Gefrierpunktsmessungen.

Die bisherigen Untersuchungen hatten gezeigt, daß bei Einwirkung von Fructose auf Borsäure eine deutliche Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration eintritt.

Es lag nahe, diese Erscheinung auf eine Komplexbildung, wie dies Boeseken[16]) schon getan hat, zurückzuführen. Ebenso hatten die Untersuchungen gezeigt, daß bei Einwirkung von Phosphat-Borat-Puffern auf Fructose eine starke Verminderung der spezifischen Drehung eintritt. Eine Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration ist jedoch hier nicht in dem Umfang zu erkennen wie bei der Einwirkung auf Borsäure, was aber u. U. auf die stark puffende Wirkung der Phosphat-Boratlösung zurückgeführt werden muß. Aber auch bei der Einwirkung des Phosphat-Borat-Puffers auf Fructose bestand die Möglichkeit einer Komplexbildung.

Um zu entscheiden, ob es sich bei den infrage stehenden Reaktionen um eine Komplexbildung handelt, wurden die Gefrierpunktmessungen der Lösungen herangezogen. Der Gefrierpunkt ist ein Ausdruck, der abhängig ist von den in der Lösung vorhandenen Ionen und Molekülen. Tritt nun bei einer der oben genannten Reaktionen ein Zusammenfassen mehrerer Ionen zu einem Komplex auf, so hätte das eine Verminderung der Anzahl der Teilchen im Gefolge, was wiederum eine Verringerung der Gefrierpunktserniedrigung bedeuten würde.

Bei den Versuchen wurde so vorgegangen, daß zunächst der Gefrierpunkt der reinen Zuckerlösung und derjenige der Borsäure- bezw. der Borat-Lösung bestimmt wurde und dann anschließend derjenige der Mischung von Zucker mit Borsäure bezw. Boratlösung. Trat keinerlei Reaktion zwischen den Stoffen des Gemisches ein, so mußte sein Gefrierpunkt denselben Wert aufweisen wie die Summe der Gefrierpunkte der Einzellösungen, da es sich beim Gefrierpunkt um eine additive Größe handelt. Eine Fehlermöglichkeit bestand nur darin, daß die verstärkte Dissoziation vor allem bei der Fructose-Borsäure-Lösung eine verschleiernde Verstärkung der Gefrierpunktsdepression verursachen konnte. Da die Konzentrationsverhältnisse jedoch nicht wesentlich verschieden waren, war eine starke Änderung der Dissoziation innerhalb der einzelnen Versuche nicht zu erwarten.

Neben der Bestimmung der Gefrierpunkte wurden noch die spezifische Drehung und die p_H-Werte der Mischungen gemessen. Mit Glucose wurden die gleichen Versuche angestellt.

---

[16]) Boeseken loc. cit.

Gemessen wurde der Gefrierpunkt in einer gewöhnlichen Beckmann'schen Apparatur mit jeweils 40 ccm Lösung.

Gefrierpunktsmessungen von Fructoselösungen. Zunächst wurde der Gefrierpunkt einer 2%igen wässrigen Borsäurelösung bestimmt. Der Gefrierpunkt einer 3%igen Borsäurelösung war übrigens nicht zu messen, da sich die Borsäure vor dem Gefrieren ausschied. Dann wurde der Gefrierpunkt einer wässrigen Fructoselösung gemessen, die eine dem Molekulargewicht der Fructose entsprechende Menge enthielt.

Unter der Voraussetzung, daß 2 Mol. Fructose mit einem Mol. Borsäure reagieren, errechnet sich die nötige Fructosemenge nach der Formel:

$$X = \frac{b \cdot 2F \cdot 40}{1000 \cdot B}$$

Hierin bedeuten: b = g Borsäure in 1 L Lösung
F = Molekulargewicht der Fructose in g
B = Molekulargewicht der Borsäure in g.

Eingesetzt ergibt sich

$$X = \frac{20 \cdot 360 \cdot 40}{61{,}82 \cdot 1000}$$

sind also in 40 ccm Wasser zu lösen. Schließlich wurde noch eine 2%ige Borsäurelösung hergestellt, die in 40 ccm gleichfalls 4,6587 g Fructose enthielt und von dieser Mischung der Gefrierpunkt gemessen. Von dieser Fructose-Borsäurelösung wurden auch die spezifische Drehung und der p_H-Wert ermittelt.

Tabelle 16.

Gefrierpunksmessungen einer 2% Borsäure und entsprechend 4,65 g Fructose in 40 ccm enthaltenden Lösung.

	Depression	spez. Drehung	p_H	Depressionsdifferenz
Borsäure 2%	0,62			
Fructose 4,6587 g in 40 ccm	1,29			1,91:1,90
Borsäure 2% + Fructose	1,90	—88,6	2,46	

Die Tabelle zeigt, daß der Gefrierpunkt der Fructose-Borsäure-Lösung fast gleich der Summe der Einzelgefrierpunkte ist. Es sind also in der Lösung gleich viele Ionen vorhanden; es kann damit auch keine nennenswerte Komplex-Bildung stattgefunden haben. Die spezifische Drehung betrug in dem Fructose-Borsäuregemisch —88,6°, was darauf hindeutet, daß auch in der spezifischen Drehung eine wesentliche Veränderung nicht stattgefunden hat.

Beim nächsten Versuch wurde anstelle der Borsäure Ammonborat verwendet. Es handelt sich hierbei um ein Präparat, das unter der Bezeichnung „Ammonborat rein" von der Firma Fraenkel und Landau bezogen worden war. Die genaue Zusammensetzung dieses Ammonborates war nicht bekannt, es wurde aber angenommen, daß es sich um ein Ammoniumsalz der Orthoborsäure von der Formel $(NH_4)_3BO_3$ handele. Unter Zugrundelegung dieser Formel wurde die 2 g Borsäure äquivalente Menge Ammonborat zu 3,3957 g berechnet. Diese Menge Ammonborat wurde in 100 ccm Wasser gelöst. In 40 ccm der so hergestellten Ammonboratlösung wurden dann 4,6587 g Fructose d. h. die gleiche Menge wie bei dem vorhergehenden Versuch gelöst. Von der Ammonboratlösung und von der Fructoselösung und ebenso von der Ammonborat-Fructoselösung wurde die Gefrierpunktsdepression bestimmt. Es ergaben sich die nachstehend zusammengestellten Werte.

Tabelle 17.

Gefrierpunktsmessung einer 3,39%igen Ammonboratlösung entsprechend 11,64% Fructose in 40 ccm Lösung.

	Depression	Depressionsdifferenz
Fructoselösung 11,64%ig	1,38	
Ammonboratlösung 3,3957%	0,93	2,31 : 2,25
Fructoselösung 11,64% + Ammonboratlösung 3,3957%	2,25	

Die Gefrierpunktsmessungen von Borsäure (s. Tab. 16) und Ammonborat (s. Tab. 17) verhalten sich wie 0,62 : 0,93. Diese starke Zunahme der Gefrierpunktserniedrigung des Ammonborats ließ vermuten, daß es sich nicht um äquimolekulare Lösungen handeln könne, daß also die Formel $(NH_4)_3BO_4$ für das verwendete Ammonborat nicht zutreffe. Die daraufhin vorgenommene Ammoniakbestimmung ergab einen Wert, der eindeutig bewies, daß es sich nicht um eine Verbindung von der Formel $(NH_4)_3BO_4$ Molekulargewicht 102,9 sondern um $(NH_4)_2B_4O_7$ handelte.

Für die weiteren Versuche wurde diese neue Formel zugrunde gelegt und zwar wurden Fructose und Ammonborat in ganzzahligen molaren Verhältnissen angewandt. Zunächst wurde die Konzentration der Fructose entsprechend einer 0,2 Mol. Lösung, die des Ammonborates entsprechend einer 0,1 Mol. Lösung gewählt. Gefunden wurden die nachstehenden Werte:

Tabelle 18.

Gefrierpunktsmessung einer n/5 mol Fructoselösung und einer n/10 mol Ammonboratlösung.

	Depression	spez. Drehg.	p_H	Depressionsdifferenz
Ammonboratlös.	0,99		7,51	
Fructoselösung	0,42		6,11	1,41 : 1,34 = 0,07
Fructose + Ammonborat	1,34	— 39,98°	6,35	

Die Summe der Depressionen der Zuckerlösung und der Ammonboratlösung verhält sich zur Zucker-Boratmischung wie 1,41 : 1,34. Trotz der ziemlich starken Drehungsabnahme (— 39,98°) läßt sich keine molekulare Umlagerung feststellen. Es ist jedoch auffällig, daß das Borat eine Depression von 0,99 zeigt. Wäre der Körper nicht dissoziiert, so betrüge seine Depression 0,19. Der gefundene Wert betrug aber etwas mehr als das Fünffache hiervon. Demnach müßte das Molekül Ammonborat in 5 Ionen gespalten sein. Es wäre nach Ephraim[17]) denkbar, daß es in 2 Mol. m-Borsäure und 2 Mol. Ammoniummetaborat zerfiele:

$$(NH_4)_2B_4O_7 + H_2O \rightarrow 2HBO_2 + 2(HH_4)BO_2$$

Soweit die gefundene Depression von 0,99° die vierfache molare Depression (4 · 0,19°) überschreitet, ist sie wohl auf die Dissoziation der bei der Aufspaltung entstandenen 4 selbständigen Moleküle zurückzuführen.

Anschließend wurde versucht die Gefrierpunktsbestimmungen mit 0,2 mol n-Ammonborat- und 0,1 mol n-Boratlösung durchzuführen. Dies war aber nicht möglich, da sich die Salze vor dem Gefrieren ausschieden.

Fructose und Ammonborat wurden nun in gleichen Mengenverhältnissen angewandt und zwar wurde mit 0,1 mol n-Fructose und 0,1 mol n-Ammonboratlösung gearbeitet.

Tabelle 19.

Gefrierpunktsmessung einer 0,1 mol n-Fructoselösung und einer 0,1 mol n-Ammonboratlösung.

	Depression	spez. Drehg.	p_H	Depressionsdifferenz
Ammonboratlös.	0,94		7.51	
Fructoselösung	0,19		6,37	1,13 : 1,11 = 0,02
Fructose + Ammonborat	1,11	— 52,52°	7,27	

Die Depression der 0,1 mol n-Fructoselösung weicht um 0,02° von der Hälfte der Depression der 0,2 mol n-Fructoselösung (De-

[17]) Ephraim, Lehrbuch der organischen Chemie S. 94.

pression 0,42 Tab. 18) ab. Sie betrug 0,19°, theoretisch hätte sie 0,21° betragen müssen. Die 0,1 mol n-Ammonboratlösung wurde diesmal mit 0,94° gemessen, im vorhergehenden Versuch mit 0,99°. Das Verhältnis der Depressionen betrug 1,13 : 1,11. Hierzu in Einklang steht die gleichgebliebene spezifische Drehung von —52,52° und das $p_H = 7{,}27$. Weiterhin wurde nun auch die Ammonboratkonzentration verändert.

Tabelle 20.

Gefrierpunktsmessung einer 0,1 mol n-Fructoselösung und einer 0,2 mol n-Ammonboratlösung.

	Depression	spez. Drehg.	p_H	Depressionsdifferenz
Ammonborat	0,535		8,31	
Fructose	0,205		5,81	0,74:0,715 = 0,025
Fructose + Ammonborat	0,715	—37,76°	7,21	

Dieser Versuch ist Parallelversuch zu Tabelle 18 S. 39. Beide Lösungen sind in ihrer Konzentration nur halb so stark. Wie die Tabelle zeigt, ist die spezifische Drehung noch etwas stärker vermindert, sie beträgt —37,76°. Das p_H ist infolge des geringen Ammonboratgehaltes sauer. Depressionsverhältnis 0,740 : 0,715. Differenz = 0,025. Bei der doppelt so starken Lösung war das Verhältnis 1,41 : 1,34. Differenz = 0,07.

Man sieht also, daß bei den stärkeren Lösungen auch eine stärkere Gefrierpunktsdifferenz vorhanden ist, wenn auch nicht proportional zur Stärke der Lösungen.

Gefrierpunktsmessung von Fructose- und Boraxlösungen. Nunmehr wurde anstelle von Ammonboratlösungen mit Boraxlösungen gearbeitet; hierbei ergaben sich Schwierigkeiten insofern als 0,1 mol und 0,2 mol Boraxlösungen vor dem Gefrieren feste Salze ausschieden und infolgedessen nicht verwendet werden konnten. Es wurde deshalb jeweils nur mit einer 0,05 mol Boraxlösung gearbeitet. Die Fructosekonzentration war beim ersten Versuch 0,2 mol-n. In nachstehender Tabelle die Versuchsergebnisse:

Die Gefrierpunktmessung zeigte ein bemerkenswertes Ergebnis. Die Depressionen verhalten sich wie 0,82 : 0,58.

Tabelle 21.

Gefrierpunktsmessung einer 0,2 mol n-Fructoselösung und einer 0,05 mol n-Boraxlösung.

	Depression	spez. Drehg.	p_H	Depressionsdifferenz
Borax	0,42		9,21	
Fructose	0,40		6,11	0,82:0,58 = 0,24
Fructose + Borax	0,58	—48,45°	6,57	

Man sieht, daß eine molekulare Umlagerung stattgefunden haben muß, daß zwischen Fructose und Borax eine gegenseitige Beeinflussung in der Richtung stattfindet, daß mehrere Moleküle zusammengefaßt worden sind (Komplexbildung). Bei Berücksichtigung der erhöhten Dissoziation der Fructose-Borax-Lösung ist die Depressionsdifferenz noch größer als 0,82 : 0,58. Die spezifische Drehung betrug —48,45° und das p_H = 6,57. Die p_H-Stufe erreicht fast den Wert der reinen Fructose p_H = 6,11, trotz der starken Alkalität der Boraxlösung, die durch den p_H-Wert von 9,21 zum Ausdruck kommt.

Beim folgenden Versuch wurde die Fructosemenge auf die Hälfte herabgesetzt, während die Boraxmenge die gleiche blieb.

Tabelle 22.

Gefrierpunktsmessung einer 0,1 mol n-Fructoselösung und einer 0,05 mol n-Boraxlösung.

	Depression	spez. Drehg.	p_H	Depressionsdifferenz
Borax	0,42		9,21	
Fructose	0,20		6,37	0,62:0,46 = 0,16
Fructose + Borax	0,46	— 34,72°	8,01	

Auch bei Anwendung von 0,1 mol n-Fructoselösung und 0,05 mol n-Boraxlösung trat noch ein deutlicher Unterschied in den Depressionsverhältnissen auf. Das Verhältnis betrug 0,62 : 0,46. Die aus dem vorigen Versuch gezogene Folgerung findet hier erneute Bestätigung. Das p_H ist infolge des geringeren Fructosegehaltes als beim vorigen Versuch wieder alkalischer; es beträgt 8,01. Die spezifische Drehung ist auf — 34,75° gesunken, da die Fructose wie im Vorhergehenden festgestellt, stark p_H-abhängig ist.

Es wurde versucht, ob die Depressionsdifferenz bei Beibehaltung der gleichen Fructose- (0,1 mol n-) und Boraxmenge (0,05 mol n-) durch Zusatz von n/10 HCl, einem starken Elektrolyten, zu vergrößern wäre. Es sollte die p_H-Stufe von etwa 6,25 erreicht werden. Durch Anwendung von 27,2 ccm n/10 HCl sank das p_H der Mischung auf 6,25. Die spezifische Drehung betrug —50,0°. Die erwartete Vergrößerung der Gefrierpunktsdifferenz blieb mit 0,745 : 0,675 trotz des Salzsäurezusatzes hinter derjenigen des vorigen Versuches (0,62 : 0,46) zurück. In der Tabelle sind die gefundenen Werte enthalten.

Tabelle 23.

Gefrierpunktsmessung einer 0,1 mol n-Fructoselösung und einer 0,05 mol n-Boraxlösung mit Zusatz von 27,2 ccm n/10 HCl.

	Depression	spez. Drehg.	p_H	Depressionsdifferenz
Borax + HCl	0,55		6,31	
Fructose	0,195		6,37	0,745:0,675 = 0,07
Fructose + Borax + HCl	0,675	— 50,0°	6,25	

Beim letzten mit Fructose angestellten Versuch wurde anstelle von Borax eine n/2 Ammonborat-Phosphat-Lösung zugesetzt.

Tabelle 24.

Gefrierpunktsmessung einer 2%igen Fructoselösung und einer n/2 Ammonborat-Phosphat-Lösung.

	Depression	spez. Drehg.	p_H	Depressionsdifferenz
Phosphat-Borat	1,33		6,39	
Fructose	0,22		5,76	1,55:1,485 = 0,07
Fructose + Phosphat-Borat	1,485	— 52,0°	6,08	

In dem hier angewandten Mischungsverhältnis wurde bei einem p_HWert von 6,08 eine entsprechende spezifische Drehung von — 52,0° erreicht. Die Gefrierpunktsdifferenz betrug 1,55 : 1,485 = 0,07. Eine Einwirkung der Phosphat-Borat-Mischung auf Fructose ist also wegen der geringen Differenz von 0,07° bei diesem Versuch kryoskopisch nicht festzustellen.

Gefrierpunktsmessungen von Glucoselösungen. In der geichen Versuchsanordnung wurden anschließend an die Fructose-Versuche Gefrierpunktsmessungen mit Glucoselösungen durchgeführt.

Tabelle 25.

Gefrierpunktsmessung einer 0,2 mol-n-Glucoselösung und einer 0,05 mol-n-Boraxlösung.

	Depression	spez. Drehg.	p_H	Depressionsdifferenz
Borax	0,44		9,21	
Glucose	0,405			0,845:0,635 = 0,21
Glucose + Borax	0,635	+ 41,65°	7,63	

Glucose und Borax verhalten sich ähnlich wie Fructose und Borax. Bei einer Mischung von 0,2 mol-n-Glucose- und 0,05 mol-n-Boraxlösung ist das p_H mit 7,63 allerdings alkalischer als in der Mischung von Fructose und Borax der gleichen Konzentration, wo ein p_H-Wert von 6,57 gefunden wurde. Die spezifische

Drehung der Glucose beginnt auf der p_H-Stufe 7,63, wie im Abschnitt B. I. 2.) festgestellt, schon deutlich abzusinken und zwar in diesem Fall auf $+ 41{,}65^0$. Die Depressionen verhalten sich wie 0,845 : 0,635 = 0,21. Nach diesem Ergebnis scheint zwischen Glucose und Borax gleichfalls eine molekulare Umlagerung stattgefunden zu haben.

Tabelle 26.

Gefrierpunktsmessung einer 0,1 mol n-Glucoselösung und einer 0,05 mol n-Boraxlösung.

	Depression	spez. Drehg.	p_H	Depressionsdifferenz
Borax	0,43		9,21	
Glucose	0,20			0,63 : 0,47 = 0,16
Glucose + Borax	0,47	$+ 30{,}6^0$	8,08	

Bei Anwendung einer 0,1 mol n-Glucoselösung und einer 0,05 mol n-Boraxlösung zeigt sich, daß die spezifische Drehung dem alkalischen p_H von 8,08 zufolge auf $+ 30{,}6^0$ abgesunken ist. Die Depressionen verhalten sich wie 0,63 : 0,47, Differenz = 0,16. Auch dieser Befund unterstützt die aus dem vorigen Versuch gezogene Folgerung einer molekularen Umlagerung zwischen Glucose und Borax.

Tabelle 27.

Gefrierpunktsmessung einer 0,4 mol n-Glucoselösung und einer 0,2 mol n-Borsäurelösung.

	Depression	spez. Drehg.	p_H	Depressionsdifferenz
Borsäure	0,38		4,4	
Glucose	0,83		4,68	1,21 : 1,26 = 0,05
Glucose + Borsäure	1,26	$+ 50{,}2^0$	4,0	

Die zugesetzte Borsäure erniedrigt die p_H-Stufe auf 4,0. Die spezifische Drehung der Glucose wird bei diesem niederen p_H-Wert noch nicht stark beeinflußt. Sie beträgt $+ 50{,}2^0$. Das Verhältnis der Gefrierpunktsdepressionen beträgt 1,21 : 1,26, Differenz = 0,05. Hiernach hat keine kryoskopisch erkennbare Einwirkung von Glucose auf Borax stattgefunden.

Zum Abschluß der Gefrierpunktsmessungen wurde Glucose ebenso wie Fructose noch in der Mischung mit Ammonborat-Phosphat untersucht.

Tabelle 28.

Gefrierpunktsmessung einer 2%igen Glucoselösung und einer 0,5 mol n-Ammonborat-Phosphatlösung.

	Depression	spez. Drehg.	p_H	Depressionsdifferenz
Phosphat-Borat	1,367		6,33	
Glucose	0,215		6,15	1,582:1,56 = 0,022
Glucose + Phosphat-Borat	1,367	+ 49,25°	6,49	

In dem angewandten Mischungsverhältnis zwischen Glucose und Phosphat-Borat hat ebenso wie bei Fructose keine sichtbare Einwirkung von Zucker und Elektrolyt aufeinander stattgefunden. Die Gefrierpunktsdifferenz verhält sich wie 1,582 : 1,56 = 0,022. Die spezfische Drehung beträgt + 49,25° und die p_H-Stufe dieser Lösung 6,39.

Zusammenfassung der bei den Gefrierpunktsmessungen erhaltenen Ergebnisse. Aus den angestellten Gefrierpunktsmessungen von Fructose und Glucose mit Borsäure, Borax, Ammonborat, Ammonborat-Phosphat und Borax + Salzsäure geht hervor, daß nur bei Anwendung von Borax eine Komplexbildung (Zucker-Borat-Komplex) kryoskopisch nachzuweisen ist. Diese Reaktion tritt sowohl bei Fructose als auch bei Glucose auf. Ein Zusammenhang zwischen der kryoskopisch nachweisbaren Komplexbildung und der Verschiebung der spezifischen Drehung läßt sich bisher nicht beweisen. Nachstehend sind die gesamten Ergebnisse der Gefrierpunktsmessungen in Tabelle Nr. 29 zusammengestellt.

Tabelle 29

	Depression°	spez. Drehung°	p_H	Depressionsdifferenz°
Borsäure 2%	0,62			
Fructose 4,65 g in 40 ccm	1,29			1,91:1,9 = 0,01
Fructose + Borsäure	1,90	— 88,6	2,46	
Fructose 11,64%ig	1,38			
Ammonborat 3,39%ig	0,93			2,31:2,25 = 0,06
Fructose + Ammonborat	2,25			
Ammonborat 0,1 m-n	0,99		7,51	
Fructose 0,2 m-n	0,42		6,11	1,41:1,34 = 0,07
Fructose + Ammonborat	1,34	— 39,98	6,35	
Ammonborat 0,1 m-n	0,94		7,51	
Fructose 0,1 m-n	0,19		6,37	1,13:1,11 = 0,03
Fructose + Ammonborat	1,11	— 52,52	7,27	

	Depression^0	spez. Drehung^0	p_H	Depressions-differenz^0
Ammonborat 0,05 m-n	0,535		8,31	
Fructose 0,1 m-n	0,205		5,81	0,740:0,715 = 0,025
Fructose + Ammonborat	0,715	— 37,76	7,21	
Borax 0,05 m-n	0,42		9,21	
Fructose 0,2 m-n	0,40		6,11	0,82:0,58 = 0,24
Fructose + Borax	0,58	— 48,45	6,57	
Borax 0,05 m-n	0,42		9,21	
Fructose 0,1 m-n	0,20		6,37	0,62:0,46 = 0,16
Fructose + Borax	0,46	— 34,72	8,01	
0,1 mol n-Fructose,	0,05 mol n-Borax + 27,2 ccm 0,1 mol H Cl:			
Borax + HCl	0,55		6,31	
Fructose	0,195		6,37	0,745:0,675
Fructose+ Borax				= 0,07
+ HCl	0,675	— 50,0	6,25	
2% ige Fructose				
0,5 mol n-Ammonborat-Phosphat				
Phosphat-Borat	1,33		6,39	
Fructose	0,22		5,76	1,55:1,485 = 0,07
Fructose + Phosphat-Borat	1,485	— 52,0	6,08	
0,2 mol n-Glucose				
0,05 mol n-Borax				
Borax	0,44		9,21	
Glucose	0,405			0,845:0,635 = 0,21
Glucose + Borax	0,635	— 41,65	7,63	
0,1 mol n-Glucose				
0,05 mol n-Borax				
Borax	0,43		9,21	
Glucose	0,20			0,63:0,47 = 0,16
Glucose + Borax	0,47	+ 30,6	8,08	
0,4 mol n-Glucose				
0,2 mol n-Borsäure				
Borsäure	0,38		4,4	
Glucose	0,83		4,68	1,21:1,26 = 0,05
Glucose + Borsäure	1,26	+ 50,2	4,0	
2% ige Glucose				
0,5 mol Ammonborat-Phosphat				
Phosphat-Borat	1,367		6,33	
Glucose	0,215		6,15	1,582:1,560 = 0,022
Glucose + Phosphat-Borat	1,367	+ 49,25	6,49	

III. Polarimetrische Bestimmung von Fructose neben Glucose in gepufferter Lösung.

Im Abschnitt B. I. 4. S. 34 wurde eine Pufferlösung (Lösung 4) hergestellt, welche die spezifische Drehung der Fructose bei einem p_H-Wert von 6,1—6,3 von — 93,0° auf ungefähr — 50,0° vermindert, während eine Glucoselösung in ihrer spezifischen Drehung unter entsprechenden Verhältnissen nur von + 52,75° auf + 50,0° erniedrigt wird.

Je nach dem Gehalt an Zucker schwankt der p_H-Wert zwischen 6,1—6,3 und zwar wird der p_H-Wert bei größerem Fructosegehalt etwas saurer, bei verschiedenem Glucosegehalt verändert er sich nur in geringem Maße. In Mischungen von Fructose und Glucose verschiebt sich der p_H-Wert bei überwiegendem Fructosegehalt ebenfalls nach dem sauren Gebiet.

Nachdem nun die Konstanz des p_H-Wertes des hergestellten Puffers bei wechselnden Mengen Fructose und Glucose im Abschnitt B. I. 4. S. 35 festgestellt war, konnte darangegangen werden, zu untersuchen, ob sich der Gehalt an Fructose und Glucose in Mischungen mit Hilfe der spezifischen Drehung ermitteln ließe, wenn vorher jeweils die spezifische Drehung von Fructose und Glucose in einer Konzentration festgestellt wurde, die genau so groß war wie der Gehalt an Fructose und Glucose in der Mischung zusammen.

Zu diesem Zweck wurden Lösungen hergestellt, die 4%, 8%, 12%, 16%, 20% Fructose in der mit dem auf S. 35 beschriebenen Phosphatpuffer (Lösung 4) hergestellten Lösung enthielten. In gleicher Weise wurden Glucoselösungen hergestellt. Von jeder dieser Lösungen wurde die spezifische Drehung bei 20° C gemessen.

Tabelle 30.

Spezifische Drehung und p^H-Wert verschiedener gepufferter Fructose- und Glucoselösungen.

Fructose		p_H	Glucose		p_H
4% ig	— 51,8°	6,27	4% ig	+ 50,0°	6,35
8% ig	— 48,43°	6,17	8% ig	+ 50,62°	6,29
12% ig	— 50,2°	6,11	12% ig	+ 49,36°	6,31
16% ig	— 49,21°	6,07	16% ig	+ 50,0°	6,27
20% ig	— 50,0°	6,07	20% ig	+ 50,0	6,17

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß die Glucose bei einer Konzentration von 4%—20% infolge ihrer geringeren p_H-Abhängigkeit wie in Abschnitt B. I. 2 festgestellt, in ihrer spezifi-

schen Drehung nur wenig von der Zahl 50,0 abweicht, während bei der Fructose die Werte der spezifischen Drehung zwischen — 48,4° und — 51,8° schwanken. Bei den schwächeren Zuckerkonzentrationen bei 4%igen und 8%igen Lösungen fallen die polarimetrischen Ablesefehler stärker ins Gewicht als bei den höheren Konzentrationen. Ferner schwankt bei einer 20%igen Fructoselösung und einer 20%igen Glucoselösung der p_H-Wert zwischen 6,07 und 6,17. In diesem Gebiet beträgt die spezifische Drehung der Fructose — 50,0° und die spezifische Drehung der Glucose + 50,0°. Bei 4%igen Zuckerlösungen dagegen ist der p_H-Wert etwas mehr nach dem Neutralpunkt verschoben. Er schwankt zwischen 6,27—6,35. Die Folge hiervon ist auch eine verschiedene spezifische Drehung von Fructose und Glucose, nämlich — 51,8° bezw. + 50,0°.

Für die Berechnung des Zuckergehaltes von Lösungen mit unbekanntem Gehalt an Fructose und Glucose aus der spezifischen Drehung einer wässrigen und einer gepufferten Lösung wurde aus den erwähnten Gründen folgende spezifische Drehung als Norm zugrunde gelegt:

Fructose	— 50,0°
Glucose	+ 50,0°.

Es wurden anschließend Mischungen von Fructose und Glucose im Verhältnis 4 : 1, 3 : 2, 2 : 3 und 1 : 4 hergestellt und zwar betrug der Gesamtgehalt an Zucker in den Lösungen 4%, 8%, 12%, 16% und 20%.

Zuerst wurde eine 4%ige Zuckerlösung hergestellt in den angegebenen Mischungsverhältnissen.

4%ige Mischung aus Fructose + Glucose.

Es wurden 0,16 g Fructose und 0,04 g Glucose in 5 ccm Wasser gelöst und mit der Pufferlösung (Lösung 4) S. 40 auf 25 ccm ergänzt. Unter der Drehung versteht man nachstehend die Drehung der betreffenden Zuckerlösung gemessen im 200 mm Rohr jedoch berechnet auf 100 g in 100 ccm Lösung bezogen auf ein 100 mm Rohr d. h. berechnet in der gleichen Weise wie die spezifische Drehung.

4 : 1

0,16 g Fructose	Drehung — 41,44°
0,04 g Glucose	Drehung + 10,00°
	errechnete Drehung — 31,44°
	gemessene Drehung — 31,25°

Die errechnete Drehung von — 31,44° resultiert aus der Drehung von 0,16 g Fructose und 0,04 g Glucose. Die Berechnung dieser Drehung erfolgt unter Zugrundelegung der in Tabelle 30

S. 48 angegebenen spezifischen Drehung von + 50,0° für Glucose und — 51,8 für Fructose in jeweils 4%iger Lösung.

Ausrechnung.

Die ganze Zuckermischung besteht aus $^5/_5$. Aus $^1/_5$ Glucose und $^4/_5$ Fructose. $^1/_5$ der spezifischen Drehung der Glucose = + 10,0°, $^4/_5$ der spezifischen Drehung der Fructose = — 41,44°. Die Differenz beträgt — 41,44° + 10,0° = — 31,44°.

Es folgt eine Zusammenstellung von Analysen, die auf die angegebene Weise berechnet wurden.

3 : 2

0,12 g Fructose	Drehung° — 31,08°	Differenz	in % ca.
0,08 g Glucose	Drehung° + 20,0°		
	errechnete Drehung° — 11,08°		
	gemessene Drehung° — 10,62°	0,46	4,6

2 : 3

0,08 g Fructose	Drehung° — 20,72°		
0,12 g Glucose	Drehung + 30,00°		
	errechnete Drehung + 9,28°		
	gemessene Drehung + 10,0°	0,72	7,2

1 : 4

0,04 g Fructose	Drehung° — 0,36°		
0,16 g Glucose	Drehung + 30,0°		
	errechnete Drehung + 29,64°		
	gemessene Drehung + 31,25°	1,61	5,0

8%ige Mischung aus Fructose + Glucose

4 : 1

0,32 g Fructose	Drehung° — 38,76°	Differenz°	in % ca.
0,08 g Glucose	Drehung + 10,12°		
	errechnete Drehung — 28,64°		
	gemessene Drehung — 30,31°	1,67	5,0

3 : 2

0,24 g Fructose	Drehung° — 29,07°		
0,16 g Glucose	Drehung + 20,24°		
	errechnete Drehung — 8,83°		
	gemessene Drehung — 10,31°	1,48	14,8

2 : 3

0,16 g Fructose	Drehung° — 19,38°		
0,24 g Glucose	Drehung + 30,36°		
	errechnete Drehung + 10,98°		
	gemessene Drehung + 8,75°	2,23	22,0

	1 : 4			
0,08 g Fructose	Drehung^0	— 9,69^0		
0,32 g Glucose	Drehung	+ 40,48^0		
	errechnete Drehung	+ 30,79^0		
	gemessene Drehung	+ 29,37^0	1,42	4,3

12%ige Mischung aus Fructose und Glucose.

	4 : 1			
0,48 g Fructose	Drehung^0	— 40,16^0	Differenz^0	in % ca.
0,12 g Glucose	Drehung	+ 9,87^0		
	errechnete Drehung	— 30,28^0		
	gemessene Drehung	— 29,16^0	1,12	3,4
	3 : 2			
0,36 g Fructose	Drehung^0	— 30,12^0		
0,24 g Glucose	Drehung	+ 19,744^0		
	errechnete Drehung	— 10,376^0		
	gemessene Drehung	— 10,41^0	0,03	0,33
	2 : 3			
0,24 g Fructose	Drehung^0	— 20,08^0		
0,36 g Glucose	Drehung	+ 29,616^0		
	errechnete Drehung	+ 9,536^0		
	gemessene Drehung	+ 9,36^0	0,16	1,9
	1 : 4			
0,12 g Fructose	Drehung^0	— 10,04^0		
0,48 g Glucose	Drehung	+ 39,488^0		
	errechnete Drehung	+ 29,448^0		
	gemessene Drehung	+ 29,16^0	0,28	0,9

16%ige Mischung aus Fructose und Glucose.

	4 : 1			
0,64 g Fructose	Drehung^0	— 39,368^0		
0,16 g Glucose	Drehung	+ 10,0^0		
	errechnete Drehung	— 29,368^0		
	gemessene Drehung	— 29,37^0	0,002	0,007
	3 : 2			
0,48 g Fructose	Drehung^0	— 29,526^0		
0,32 g Glucose	Drehung	+ 20,00^0		
	errechnete Drehung	— 9,526^0		
	gemessene Drehung	— 10,15^0	0,65	6,5

	2 : 3			
0,32 g Fructose	Drehung^0	— 19,684^0		
0,48 g Glucose	Drehung	+ 30,00^0		
	errechnete Drehung	+ 10,326^0		
	gemessene Drehung	+ 9,68^0	0,65	6,5
	1 : 4			
0,16 g Fructose	Drehung^0	— 9,842^0		
0,64 g Glucose	Drehung	+ 40,00^0		
	errechnete Drehung	+ 30,158^0		
	gemessene Drehung	+ 29,22^0	0,93	3,0

20%ige Mischung aus Fructose und Glucose.

	4 : 1			
0,2 g Fructose	Drehung^0	— 10,0^0	Differenz^0	in % ca.
0,8 g Glucose	Drehung	+ 40,0^0		
	errechnete Drehung	+ 30,0^0		
	gemessene Drehung	+ 29,38^0	0,62	2,0
	3 : 2			
0,4 g Fructose	Drehung^0	— 20,0^0		
0,6 g Glucose	Drehung	+ 30,0^0		
	errechnete Drehung	+ 10,0^0		
	gemessene Drehung	+ 29,38^0	0,22	2,2
	2 : 3			
0,6 g Fructose	Drehung^0	— 30,0^0		
0,4 g Glucose	Drehung	+ 20,0^0		
	errechnete Drehung	— 10,0^0		
	gemessene Drehung	— 10,38^0	0,38	3,8
	1 : 4			
0,8 g Fructose	Drehung^0	— 40,0^0		
0,2 g Glucose	Drehung	+ 10,0^0		
	errechnete Drehung	+ 30,0^0		
	gemessene Drehung	— 30,0^0	0,0	0,0

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß im großen und ganzen die errechneten und gemessenen Drehungen verhältnismäßig gut übereinstimmen. Abweichungen finden sich hauptsächlich bei 8%igen Zuckerlösungen, während bei 12, 16 und 20%igen Lösungen günstigere Ergebnisse erzielt wurden. Am besten ist die Übereinstimmung bei der 20%igen Zuckerlösung, wo in einem Fall sogar der theoretische Wert erhalten wurde.

Aus diesen Darlegungen geht hervor, daß bei Fructose- und Glucoselösungen innerhalb einer Konzentration von 4%—20% gewisse Gesetzmäßigkeiten bestehen, die zu einer Bestimmung der Fructose und Glucose auf polarimetrischem Wege Anlaß geben. Es wurde versucht mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse in ähnlicher Weise wie schon Petri[18]) angegeben hat ein polarimetrisches Verfahren auszuarbeiten zur Bestimmung von Fructose und Glucose nebeneinander.

Bestimmungsverfahren von Fructose neben Glucose.

Wenn eine wässrige Lösung unbekannte Mengen von Fructose und Glucose enthält, so läßt sich aus der abgelesenen spezifischen Drehung der Zuckermischung nicht ohne weiteres errechnen wieviel von den einzelnen Zuckerarten in der Lösung vorhanden ist. Durch den Zusatz der Pufferlösung (Lösung 4 S. 34) zu der Zuckermischung und durch Messung der spezifischen Drehung ist es möglich, aus der spezifischen Drehung der wässrigen und der gepufferten Zuckerlölung die in der Lösung vorhandenen Mengen Fructose und Glucose zu bestimmen. Hierzu dient folgende Überlegung und Versuchsanordnung.

5 ccm einer wässrigen Lösung, die zwischen 4% und 20% Zucker enthält, werden mit Wasser auf 25 ccm ergänzt und die Drehung (= v) gemessen. Diese Drehung resultiert aus der Drehung der Glucose (= x) und der Drehung der Fructose (= y). Es gilt dann folgende Beziehung:

$$I.\ v = x + y$$

Außerdem werden zu 5 ccm der gleichen Zuckerlösung 2 ccm der Pufferlösung (Lösung 4 S. 34) hinzugesetzt und wiederum die Drehung gemessen. Der Pufferzusatz erniedrigt die spezifische Drehung der Fructose von $-93{,}0^0$ auf $-50{,}0^0$ und die der Glucose von $+52{,}7^0$ auf $+50{,}0^0$.

Die abgelesene spezifische Drehung der gepufferten Zuckerlösung (= w) entsteht also aus einer stark reduzierten Fructose- und einer nur wenig erniedrigten Glucosedrehung. Die verminderte Glucosedrehung ist der $\frac{50{,}0}{52{,}75}$te Teil der ursprünglichen Drehung (x) und die verminderte Glucosedrehung ist der $\frac{50{,}0}{93{,}0}$te Teil der ursprünglichen Drehung (y).

w setzt sich also zusammen aus den reduzierten spezifischen Drehungen der Fructose und Glucose und es gilt die Gleichung:

[18]) A. Petri loc. cit.

$$II.\ w = \frac{50{,}0}{52{,}75}\,x + \frac{50}{93}\,y$$

Aus Gleichung I. folgt:

$$x = v - y$$

setzt man diesen Wert für x in Gleichung II. ein, so ergibt sich

$$w = \frac{50{,}0}{52{,}75}\,(v-y) + \frac{50{,}0}{93{,}0}\,y$$

Hierin ist y die einzige Unbekannte; sie kann also berechnet werden;

$$w = \frac{50{,}0}{52{,}75}\,v - \frac{50{,}0}{52{,}75}\,y + \frac{50{,}0}{93{,}0}\,y$$

$$w = 0{,}94788\,v - 0{,}94788\,y + 0{,}53764\,y$$

$$0{,}94788\,y - 0{,}53764\,y = 0{,}94788\,v - w$$

$$0{,}41024\,y = 0{,}94788\,v - w$$

$$y = \frac{0{,}94788}{0{,}41024}\,v - \frac{w}{0{,}41024}$$

$$= 2{,}3105\ v - \frac{w}{0{,}41024}$$

$$\underline{y = 2{,}3105\ v - 2{,}4376\ w}$$

Berechnung von x:

$$x = v - y$$

$$x = v - 2{,}3105\,v - \frac{w}{0{,}41024}$$

$$= \frac{w}{0{,}41024} - 1{,}3105\,v$$

$$\underline{x = 2{,}4376\,w - 1{,}3105\,v.}$$

x und y sind die Drehungen der Glucose und Fructose in wässriger Lösung. Man kann also nach obigen Gleichungen die Drehung der Glucose und Fructose einzeln ausrechnen, wenn man vorher v = Gesamtdrehung der wässrigen und w = Gesamtdrehung der gepufferten Zuckerlösung bestimmt.

Berechnung des Prozentgehaltes an Fructose und Glucose.

Um den %-Gehalt an Zucker zu errechnen, ist zu berücksichtigen, daß die ursprüngliche Lösung (5 ccm) auf das Fünffache verdünnt wurde, in Wirklichkeit ist die Drehung also fünfmal so groß als die gemessene Drehung. Bezogen auf die angewandten 5 ccm muß man also mit 5 multiplizieren und es gilt die Gleichung:

$$5\,x = 5(2{,}4376\,w - 1{,}3105\,v) = 12{,}1880\,w - 6{,}5525\,v$$

$$5\,y = 5(2{,}3105\,v - 2{,}4376\,w) = 11{,}5525\,v - 12{,}1880w$$

Die spezifische Drehung der Glucose beträgt + 52,75° (100%ige Lösung gemessen im 100 mm Rohr) im 200 mm Rohr beträgt sie demnach 2 · 52,75° = 105,5°; für Fructose gilt entsprechend 2 · (— 93,0°) = — 186,0°.

Allgemein gilt für die Beziehung zwischen % Gehalt einer Zuckerlösung und spezifischer Drehung folgende Proportion:

$$\frac{d}{p} = \frac{\text{spez. Drehung}}{100}$$

d = Drehung der Gesamt-Zuckerlösung im 100 mm Rohr
p = Prozentgehalt der Zuckerlösung.

In unserem Fall betragen die Werte unter Berücksichtigung der vorgenommenen Verdünnung d = 5 x (s. oben) p = der gesuchte Prozentgehalt an Fructose = f und an Glucose = g; die der spezifischen Drehung entsprechenden Werte betragen, da im 200 mm-Rohr gemessen wurde, 105,5° für Glucose und — 186,0° für Fructose. Es gilt die Proportion:

105,5 : 100 = 5 x : g = (gesuchter %-Gehalt Glucose)
— 186,0 : 100 = 5 y : f = (gesuchter %-Gehalt Fructose)

Hieraus folgt:

$$\text{(Prozent Glucose) } g = \frac{5\,x \cdot 100}{105{,}5}$$

$$\text{(Prozent Fructose) } f = \frac{5\,y \cdot 100}{-\,186{,}0}$$

Aus den beiden letzten Gleichungen kann der Prozentgehalt der Lösung an Fructose und Glucose ermittelt werden, da die Werte für x und y auf Seite 54 ausgerechnet wurden.

Zusammenstellung der wirklichen und der nach dem angegebenen Verfahren gefundenen Prozentgehalte an Fructose und Glucose.

	wahrer Gehalt		*gefundener Gehalt*	
I.	4% Glucose 2% Fructose	6%	3,48% Glucose 1,73% Fructose	5,21%
II.	4% Glucose 4% Fructose	8%	3,74% Glucose 3,84% Fructose	7,58%
III.	4% Glucose 8% Fructose	12%	3,05% Glucose 7,4% Fructose	10,45%

	wahrer Gehalt		*gefundener Gehalt*	
IV.	12% Glucose 4% Fructose	16%	11,07% Glucose 3,49% Fructose	14,56%
V.	8% Glucose 12% Fructose	20%	7,62% Glucose 11,48% Fructose	19,1%

Zur Nachprüfung der Methode wurden die in der Tabelle angegebenen Beleganalysen durchgeführt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, stimmen die gefundenen Fructose- und Glucose-Werte mit den angewandten Mengen verhältnismäßig gut überein. Die Werte liegen jedoch in jedem Fall niedriger als die wahren Gehalte. Eine Erklärung konnte dafür nicht gefunden werden. Am günstigsten liegen die gefundenen Werte bei der höchst angewandten Konzentration d. h. bei 20%iger Lösung. Immerhin gestattet das Verfahren auch bei den übrigen Konzentrationen sowohl den Einzelgehalt an Fructose und Glucose als auch den Gesamtzuckergehalt mit befriedigender Annäherung festzustellen.

Zusammenfassung der Arbeit.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Leitfähigkeitsmessungen wässriger, borsaurer und Ammonphosphat-borat-haltiger Lösungen von Zuckern und Zuckeralkoholen angestellt. Die Leitfähigkeit wässriger Zuckerlösungen ist nur gering. Auf Zusatz von Borsäure zu den Zuckern und Zuckeralkoholen konnte bei Mannit, Fructose und Sorbit eine bedeutende Steigerung der spezifischen Leitfähigkeit festgestellt werden, während Glucose, Maltose und Lactose einen deutlichen Abfall der spezifischen Leitfähigkeit, im Sinne des eingangs erwähnten Begriffs des Leitfähigkeitsabfalles, aufzuweisen haben.

Bei polarimetrischen Untersuchungen wurde festgestellt, daß Fructose in mit Ammonborat-Phosphat gepufferter Lösung eine starke Verminderung der spezifischen Drehung erfährt, während die Drehung der Glucose dagegen nur schwach verringert wird. Bei den Zuckeralkoholen Mannit und Sorbit wurde eine sehr starke Erhöhung der spezifischen Drehung in Ammonborat-Phosphathaltiger Lösung gefunden.

Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom aktuellen Säuregrad ist bei Fructose besonders stark ausgeprägt. Bei einem p_H-Wert von 2,64 beginnt eine Verminderung der spezifischen Drehung der Fructose, die mit zunehmendem p_H-Wert

sich stetig weiter vermindert und bei $p_H = 7{,}37$ nur noch $-37{,}5^0$ beträgt. Glucose beginnt erst bei einem p_H-Wert von 5,88 angegriffen zu werden. Mit zunehmendem p_H-Wert wird auch bei diesem Zucker die spezifische Drehung vermindert und erreicht bei $p_H = 8{,}33$, d. h. im alkalischen Gebiet, den niedrigsten gemessenen Wert $+ 28{,}5^0$.

Auch Ammoniummolybdat erniedrigt die spezifische Drehung von Fructose und Glucose, wenn auch nicht in so starkem Maße wie Ammonborat-Phosphat. Durch Reduktion des Fructose-Ammonmolybdatgemischs (réaction de Ruoff) ist jedoch eine polarimetrische Bestimmung nach einigen Stunden nicht mehr möglich.

Aus den angestellten Gefrierpunktsmessungen von Fructose und Glucose mit Borsäure, Borax und Ammonborat geht hervor, daß nur bei Anwendung von Borax eine Komplexbildung (Zucker-Boratkomplex) kryoskopisch nachzuweisen ist. Diese Reaktion tritt sowohl bei Fructose als auch bei Glucose auf. Ein Zusammenhang zwischen der Verschiebung der spezifischen Drehung und der kryoskopisch nachweisbaren Komplexbildung läßt sich bisher nicht beweisen.

Mit Hilfe eines Borax-Phosphat-Puffers ist es möglich, in Mischungen von Fructose und Glucose mit einem Zuckergehalt von 4%—20% den Gehalt an Fructose und Glucose polarimetrisch zu ermitteln.

Die vorliegende Arbeit wurde im W.S. 1936/37 auf Anregung von

Herrn Dr. phil. habil. R. Strohecker

dem k. Leiter des Universitätsinstituts für Nahrungsmittelchemie Frankfurt (Main), dessen Leitung im W.S. 1937/38

Herr Professor Dr. Dr. W. Diemair übernahm, begonnen und ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Dr. R. Strohecker sowie Herrn Dr. R. Vaubel, dem Assistenten des Instituts, für die jederzeit gerne erteilten wertvollen Ratschläge und das rege Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten, herzlich zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Eduard Löhr, wurde am 26. 6. 1908 in Frankfurt a. M. als Sohn des Postsekretärs Friedrich Löhr und seiner Ehefrau Josephine geb. Schneider geboren. Von Ostern 1919 bis Ostern 1928 besuchte ich die hiesige Klinger-Oberrealschule und legte dort die Reifeprüfung ab. Nach bestandenem pharmazeutischen Vorexamen im September 1930 zu Potsdam arbeitete ich in der Industrie-Apotheke Frankfurt a. M. und in der Sprudel-Apotheke Bad Nauheim. Im W.S. 1931 begann ich an der Universität Frankfurt a. M. das pharmazeutische Studium, das ich nach vier Semestern im Oktober 1934 durch die Pharmazeutische Staatsprüfung abschloß. Anschließend trat ich in die Reichswehr ein und diente freiwillig in der 6. II. I. R. 75, Donaueschingen, wo ich am 1. 10. 1938 zum Leutnant d. R. befördert wurde. Im W.S. 1935 und im S. S. 1936 arbeitete ich organisch-präparativ im pharmazeutischen Institut der Universität Frankfurt a. M. und begann im W.S. 1936/37 im Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie unter Leitung von Dr. phil habil. R. Strohecker die vorliegende Arbeit.